



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월03일
 (11) 등록번호 10-0910601
 (24) 등록일자 2009년07월28일

(51) Int. Cl.

H01L 39/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7009908
 (22) 출원일자 2005년09월30일
 심사청구일자 2007년04월30일
 (85) 번역문제출일자 2007년04월30일
 (65) 공개번호 10-2007-0093050
 (43) 공개일자 2007년09월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/035521
 (87) 국제공개번호 WO 2006/137898
 국제공개일자 2006년12월28일

(30) 우선권주장
 60/615,289 2004년10월01일 미국(US)
 60/703,836 2005년07월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020035837 A
 US 6332967 B1

전체 청구항 수 : 총 54 항

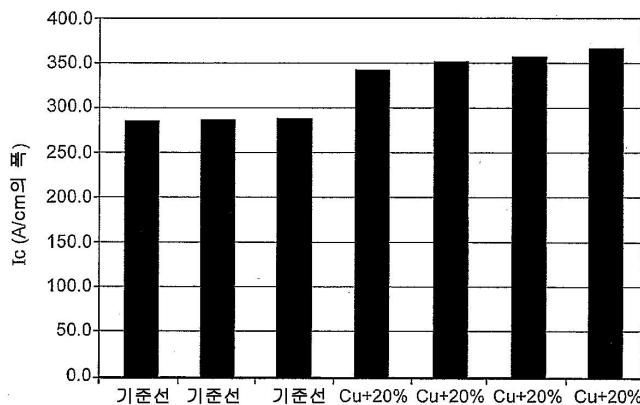
심사관 : 김기현

(54) 성능이 개선된 초전도체 후막

(57) 요 약

본 발명은 전구체 용액을 기판 상에 배치하여 전구체 막을 형성하는 단계를 포함하는 후막 제조 방법에 관한 것이다. 상기 전구체 용액은 하나 이상의 용매 중에 회토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 회토류/알칼리 토금속/전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분을 포함하며, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이고, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초과이다. 상기 전구체 용액은 0.8 μm 초과의 두께를 갖는 회토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체 막을 형성하도록 처리한다.

대 표 도 - 도7



(72) 발명자

시갈 에드워드 제이.

미국 매사추세츠주 02148 말렌 포터 스트리트 65

쯔항 웨이

미국 매사추세츠주 01545 스류스베리 비너스 드라
이브 37

루퍼치 마틴 더블유.

미국 매사추세츠주 01701 프레밍햄 파멘터 로드 33

후안 이빙

미국 매사추세츠주 01532 노쓰보로 오차드 서클 10

특허청구의 범위

청구항 1

초전도체 산화물 막의 제조 방법으로서,

하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제1 전구체 용액을 기판 상에 증착시켜 전구체 막을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초과인 것인 단계; 및

전구체 막을 처리하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계로서, 여기서 전구체 막 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초과이며, 산화물 초전도체의 전체 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초과인 것인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 전구체 막의 처리 단계는

전구체 막을 처리하여 제1 전구체 용액의 희토류, 알칼리 토금속 및 전이 금속을 포함하는 금속 옥시플루오라이드 중간체 막을 형성하는 단계; 및

금속 옥시플루오라이드 중간체 막을 가열하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계

를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 금속 옥시플루오라이드 막은 이트륨, 바륨 및 구리를 포함하며, 기판/금속 옥시플루오라이드 경계면에 인접한 막의 바륨:구리의 비는 2:3인 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비가 1.6 초과인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비가 1.5 초과 내지 1.8 범위인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 전이 금속은 구리를 포함하고, 알칼리 토금속은 바륨을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 전구체 용액은 적어도 5 몰% 과량의 구리를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 제1 전구체 용액은 적어도 20 몰% 과량의 구리를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 제1 전구체 용액은 바륨이 적어도 5 몰% 부족한 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 제1 전구체 용액은 바륨이 적어도 20 몰% 부족한 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 제1 전구체 용액은 $1.0 \mu\text{m}$ 초과의 두께로 증착시키는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 산화물 초전도체의 전체 두께가 $1.0 \mu\text{m}$ 초과인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1 전구체 용액은 2 이상의 증착 단계로 증착시키는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 전구체 막의 증착 단계는

하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제2 전구체 용액을 증착시키는 단계로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이고, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 적어도 1.5이고, 제2 전구체 조성은 제1 전구체 조성과 다른 것인 단계

를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 제2 전구체 용액은 초전도 막에서의 자속선 고정점 (flux pinning site)의 형성을 위하여 선택되는 하나 이상의 첨가제 성분 또는 도편트 (dopant) 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 첨가제 성분은 전구체 막의 처리에 사용되는 조건 하에 제2 상 나노입자를 형성하는 용해성 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 용해성 성분은 희토류, 알칼리 토금속, 전이 금속, 세륨, 지르코늄, 은, 알루미늄 및 마그네슘의 화합물로 구성된 군으로부터 선택하는 것인 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 도편트 성분은 산화물 초전도체의 희토류, 알칼리 토금속 또는 전이 금속을 부분적으로 치환하는 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제14항에 있어서, 제2 전구체 용액은 제1 전구체 용액의 증착 이전에 증착시키는 것인 방법.

청구항 20

제14항에 있어서, 제2 전구체 용액은 제1 전구체 용액 이후에 증착시키는 것인 방법.

청구항 21

제14항에 있어서, 제2 전구체 용액은 전체 두께가 $0.8 \mu\text{m}$ 미만인 산화물 초전도체를 형성하도록 증착시키는 것인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

기판은 2축 배향하며,

산화물 초전도체는 2축 배향하고 그 폭을 가로질러 실질적으로 일정한 c-축 배향을 가지며, 산화물 초전도체의 c-축 배향은 기판의 표면에 대하여 실질적으로 수직인 것인 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 제1 전구체 용액은 초전도막에서 자속선 고정점의 형성을 위하여 선택되는 하나 이상의 첨가제 성분 또는 도편트 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 첨가제 성분은 전구체 막의 처리에 사용되는 조건 하에 제2 상 나노입자를 형성하는 용해성 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 용해성 성분은 희토류, 알칼리 토금속, 전이 금속, 세륨, 지르코늄, 은, 알루미늄 및 마그네슘의 화합물로 구성된 군으로부터 선택하는 것인 방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 도편트 성분은 산화물 초전도체의 희토류, 알칼리 토금속 또는 전이 금속을 부분적으로 치환하는 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 27

초전도체 막의 제조 방법으로서,

(i) 하나 이상의 용매 중의 전이 금속의 염으로 주구성된 제1 전구체 용액과, 하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제2 전구체 용액으로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 적어도 1.5인 것인 제2 전구체 용액을 임의의 순서로 기판 상에 배치하여 전구체 막을 형성하는 단계; 및

(ii) 전구체 막을 처리하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계로서, 여기서 전구체 막 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초과이며, 산화물 초전도체의 전체 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초과인 것인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 전구체 막의 처리 단계는

전구체 막을 처리하여 제1 및 제2 전구체 용액의 희토류, 알칼리 토금속, 및 전이 금속을 포함하는 중간체 막을 형성하는 단계; 및

중간체 막을 가열하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 전구체 막은 각각의 전구체 용액의 증착 후 가열하여 전구체 용액의 금속 성분들을 포함하는 중간체 막을 형성하는 것인 방법.

청구항 30

제27항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비가 1.6 초과인 방법.

청구항 31

제27항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비가 1.5 초과 내지 1.8의 범위인 방법.

청구항 32

제27항에 있어서, 제1 전구체 용액은 구리로 주구성되는 것인 방법.

청구항 33

제27항에 있어서, 제1 전구체 용액은 제2 전구체 이전에 증착시키는 것인 방법.

청구항 34

제27항에 있어서, 제2 전구체 용액의 구리 대 바륨의 비가 1.5인 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 제2 전구체는 고정 중심점 (pinning center)의 형성을 위하여 선택되는 첨가제 성분 및 도편트 성분 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 36

제27항에 있어서, 제2 전구체 용액의 구리 대 바륨의 비가 1.5 초과인 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 제2 전구체는 고정 중심점의 형성을 위하여 선택되는 첨가제 성분 및 도편트 성분 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 38

제27항에 있어서, 초전도 막의 전체 두께가 1.0 μm 초과인 방법.

청구항 39

제27항에 있어서,

구리 용액을 기판 상에 배치하여 구리 전구체 층을 형성하는 단계; 및

이트륨, 바륨 및 구리의 염을 포함하는 제2 전구체 용액을 구리 전구체 층 상에 배치하는 단계로서, 여기서 구리 대 바륨의 비는 적어도 1.5인 것인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 40

제27항에 있어서,

기판은 2축 배향하며,

산화물 초전도체는 2축 배향하고 그 폭을 가로질러 실질적으로 일정한 c-축 배향을 가지며, 산화물 초전도체의 c-축 배향은 기판의 표면에 대하여 실질적으로 수직인 것인 방법.

청구항 41

상부에 초전도층을 갖는 2축 집합조직화 기판(biaxially textured substrate)을 포함하는 물품으로서,

상기 초전도층은 희토류 바륨 구리 산화물 초전도체를 포함하고,

상기 초전도층의 두께는 0.8 μm 초과이며,

상기 초전도층의 Cu 대 Ba의 비는 1.5 초과이고,

상기 초전도층은 플루오라이드를 포함하고,

상기 기판은 세륨 산화물, 란탄 알루미늄 산화물, 란탄 망간 산화물, 스트론튬 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 네오디뮴 가돌리늄 산화물, 및 세륨 산화물/이트리아-안정화 지르코니아로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 벼퍼층을 포함하는 것인 물품.

청구항 42

삭제

청구항 43

제41항에 있어서, 구리 대 바륨의 비가 1.6 초과인 물품.

청구항 44제41항에 있어서, 산화물 초전도체의 두께가 1.0 μm 초과인 물품.**청구항 45**제41항에 있어서, 상기 초전도층의 임계 전류 밀도가 77 K의 온도에서 적어도 200 Amps/cm²인 물품.**청구항 46**

하나 이상의 희토류 원소, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 전이 금속을 포함하는 기판 상의 옥시플루오라이드 막을 포함하고,

여기서 막의 두께는 0.8 μm 초과이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초과이고, 기판/금속 옥시플루오라이드 경계면에 인접한 막의 바륨:구리의 비는 2:3인 것이고, 상기 기판은 세륨 산화물, 란탄 알루미늄 산화물, 란탄 망간 산화물, 스트론튬 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 네오디뮴 가돌리늄 산화물, 및 세륨 산화물/이트리아-안정화 지르코니아로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 베퍼층을 포함하는 금속 옥시플루오라이드 막.

청구항 47

삭제

청구항 48

제46항에 있어서, 구리 대 바륨의 비가 1.6 초과인 금속 옥시플루오라이드 막.

청구항 49제46항에 있어서, 막의 두께가 1.0 μm 초과인 금속 옥시플루오라이드 막.**청구항 50**

전구체 용액 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계로서, 여기서 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초과인 것인 단계;

전구체 용액을 기판 상에 증착시켜 전구체 막을 형성하는 단계; 및

전구체 막을 분해시켜 전구체 막과 기판의 경계면에 인접한 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비 1.5를 달성하는 단계

를 포함하는 방법에 의해 제조된 산화물 초전도체로서,

산화물 초전도체 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초과이고, 산화물 초전도체의 전체 두께는 0.8 μm 초과인 것인 산화물 초전도체.**청구항 51**

제50항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계는 전구체 용액 중의 전이 금속의 함량을 증가시키는 단계를 포함하는 것인 산화물 초전도체.

청구항 52

제50항에 있어서, 전구체 용액 중의 전이 금속의 함량은 적어도 5% 증가시키는 것인 산화물 초전도체.

청구항 53

제50항에 있어서, 전구체 용액 중의 전이 금속의 함량은 적어도 20% 증가시키는 것인 산화물 초전도체.

청구항 54

제50항에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계는 전구체 용액 중의 알칼리 토금속의 함량을 감소시키는 단계를 포함하는 것인 산화물 초전도체.

청구항 55

제54항에 있어서, 전구체 용액 중의 알칼리 토금속의 함량은 적어도 5% 감소시키는 것인 산화물 초전도체.

청구항 56

제54항에 있어서, 전구체 용액 중 알칼리 토금속의 함량은 적어도 20% 감소시키는 것인 산화물 초전도체.

명세서**기술분야****<1> 관련 출원과의 상호 참조**

<2> 본 출원은 35 U.S.C. § 119(e) 하에 2004년 10월 1일자로 출원된 동시 계류 중인 미국 가출원 연속 제60/615,289호와, 2005년 7월 29일자로 출원된 동시 계류 중인 미국 가출원 연속 제60/703,836호를 우선권 주장의 기초 출원으로 한 것이며, 상기 가출원 둘 모두는 발명의 명칭이 "성능이 개선된 초전도체 후막(Thick Superconductor Films With Improved Performance)"이며 이 둘 모두는 본원에 참고로 인용된다.

<3> 본 출원은 하기 출원들:

<4> 2005년 7월 29일자로 출원되고 발명의 명칭이 "고온 초전도성 와이어 및 코일(hight Temperature Superconductive Wires and Coils)"인 미국 특허 출원 연속 제60/703,815호;

<5> 2005년 7월 29일자로 출원되고 발명의 명칭이 "고온 초전도체 와이어를 위한 구조물(Architecture for High Temperature Superconductor Wire)"인 미국 특허 출원 연속 제11/193,262호

<6> 예 관한 것으로, 하기 출원들의 전체 내용은 본원에 참고 인용된다.

<7> 기술분야

<8> 본 발명은 일반적으로 초전도 재료의 임계 전류 밀도 용량 (critical current density carrying capacity)을 강화시키는 것에 관한 것이다. 또한 본 발명은 초전도 구조체 및 희토류 금속-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 막의 초전도 특성을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<9> 고온 초전도 (high-temperature superconducting, HTS) 재료 (77 K의 액체 질소 온도 초과의 온도에서 초전도)의 발견 이래로 이러한 HTS 재료를 사용하여 다양한 공학적 용도를 연구 및 개발하려는 노력이 있어 왔다. 박막 초전도체 장치 및 와이어 (wire)에 있어서, 잘 알려진 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (이하, Y123 또는 YBCO로 칭함)의 기본 조성의 이트륨, 바륨, 구리 및 산소를 포함하는 산화물 초전도체가 이용되는 장치의 제작이 가장 많이 진보하였다. 또한 Y를 치환하는 희토류 원소 "RE"에서 큰 진보가 있었다. 2축 집합조직화 초전도 금속 산화물 (Biaxially textured superconductor metal oxides), 예를 들어, Y123에서는 코팅된 전도체 구성물에서 높은 임계 전류 밀도가 성취되었다. 이러한 와이어는 흔히 제2 세대 HTS 와이어로 칭해진다. 따라서, Y123은 케이블, 모터, 발전기, 동기 콘덴서, 변압기, 전류 리미터 (current limiters), 및 군 용도, 고에너지 물리학 용도, 재료 프로세싱 용도, 수송 용도 및 의료 용도를 위한 자기 시스템을 비롯한 다수의 용도에 바람직한 재료이다.

<10> 이 분야에 있어서의 소정의 도전은 화학적으로 상용성이 2축 집합조직화 베퍼층의 비용 효율적인 제조 방법에 대한 필요성 뿐만 아니라, 충분한 두께의 높은 임계 전류 밀도 (J_c) 초전도층을 증착할 필요성을 포함한다. 제 1 목적에 관해서는, 에피택셜 (epitaxial) 베퍼층을 갖는 변형 집합조직화 기판이 비용 효율적으로 제조될 수 있음이 나타났다. 초전도체 전구체 조성물의 두꺼운 층을 증착할 필요성에 관해서는, 다수의 기법이 평가되고

있다. 화학적 증착법 (chemical vapor deposition, CVD)이 전구체 물질의 매우 비싼 비용으로 인하여 이번에는 경쟁적인 방법으로 고려되지 않는다. 대부분의 물리적 증착 (physical vapor deposition, PVD) 방법 (예를 들어, 펄스형 레이저 융삭 방법(pulsed laser ablation), 반응성 스퍼터링 방법 (reactive sputtering) 및 전자빔 증발 방법(electron beam evaporation))은 증착률, 조성의 제어, 및 높은 자본 비용에 의해 제한된다. 가능한 경제적인 PVD 방법으로는 희토류 원소, 구리 및 바륨 플루오라이드의 열 또는 전자빔 증발 방법("바륨 플루오라이드" 공정으로 공지됨)이 있다. 이 공정은 직접적인 PVD 방법보다 더 빠른 것으로 나타났지만, 자본 비용 및 제어 시스템 비용이 여전히 너무 높은 것 같다. 부가적으로, 증착된 전구체 조성물은 그 후 개별적인 로 (furnace) 시스템에서 반응시켜 HTS 막을 형성하여야 한다.

<11> 용액 증착 방법도 평가되고 있는데, 이 방법은 진공 시스템이 제외되기 때문에 훨씬 더 낮은 비용을 제공하는 것으로 나타났다. 따라서, 자본 비용이 진공 시스템이 이용되는 다른 방법만큼 높지 않으며, 증착률이 상기 다른 방법만큼 낮지 않다. 트리플루오로아세테이트 (TFA) 용액 공정은 전구체 조성물에 있어서의 낮은 비용, 고증착률, 및 비-진공 프로세싱의 장점을 제공한다. 이러한 공정들은 예를 들어 미국 특허 제5,231,074호(Cima et al.) 및 국제특허 공개 제WO 98/58415호(1998년 12월 23일자로 공개됨)에 개시되어 있으며 전구체 조성물의 구성 성분들을 용해시켜 용액 상을 형성하는 것을 필요로 한다. 미국 특허 제5,231,074호 및 국제특허 공개 제WO 98/58415호는 본원에 그의 전체 내용이 참고 인용된다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

<13> 일 태양에 있어서, 본 발명은 초전도막에 대한 전구체로서의 역할을 하는 조성물을 제공하며, 이는 고증착률을 이용하여 단일 도포로 큰 면적의 기판 상에 코팅되어 요망되는 막 두께를 생성할 수 있다. 전구체 조성물은 바람직하게는 단순 열 공정을 통하여 초전도 상으로 전환될 수 있다. 본 발명은 긴 길이의 기판 상의 희토류 초전도체의 후막 전구체 조성물을 저렴한 비용으로 제작하는 방법을 제공한다.

<14> 본 발명의 일 태양에 있어서, 초전도체 막의 제조 공정은 하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제1 전구체 용액을 기판 상에 증착시켜 전구체 막을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초과인 것인 단계; 및 전구체 막을 처리하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계로서, 여기서 전구체 막 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초과이며, 초전도체 막의 전체 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초과인 것인 단계를 포함한다.

<15> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 이 공정은 전구체 막을 처리하여 제1 전구체 용액의 희토류, 알칼리 토금속 및 전이 금속을 포함하는 금속 옥시플루오라이드 중간체 막을 형성하는 단계, 및 금속 옥시플루오라이드 중간체 막을 가열하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계를 포함한다. 금속 옥시플루오라이드 막은 이트륨, 바륨 및 구리를 포함하며, 기판/금속 옥시플루오라이드 경계면에 인접한 막의 바륨:구리의 비는 약 2:3이다. 금속 옥시플루오라이드 중간체 막은 이 막을 약 190°C 내지 약 650°C 범위의 온도에서 가열하여 제1 전구체 용액의 전구체 성분들을 분해시키거나, 이 막을 약 190°C 내지 약 400°C 범위의 온도에서 가열하여 제1 전구체 용액의 전구체 성분들을 분해시킴으로써 얻어진다. 다른 실시 형태에 있어서, 금속 옥시플루오라이드 중간체 막은 총 압력이 약 0.1 torr 내지 약 760 torr이고 약 0.09 torr 내지 약 50 torr의 산소 및 약 0.01 torr 내지 약 150 torr의 수증기를 포함하는 환경에서 약 700°C 내지 약 825°C 범위의 온도에서 가열함으로써 얻어진다.

<16> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전구체 용액 또는 최종 산화물 초전도체 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.6 초과이거나, 약 1.5 초과 내지 약 1.8 범위이다. 전이 금속은 구리일 수 있으며 알칼리 토금속은 바륨을 포함한다.

<17> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 적어도 약 5 몰% 과량의 구리, 또는 적어도 약 20 몰% 과량의 구리를 포함한다.

<18> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 바륨이 적어도 5 몰% 부족하거나 바륨이 적어도 20 몰% 부족하다.

<19> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 $1.0 \mu\text{m}$ 초과의 두께로 증착되고/되거나 초전도체 막은 전

체 두께가 $1.0 \mu\text{m}$ 초과이다.

- <20> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 2 이상의 증착 단계로 증착된다. 전구체 막의 증착 단계는 하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제2 전구체 용액을 증착하는 단계로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이고, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 약 1.5이며, 제2 전구체 조성은 제1 전구체 조성과 다른 것인 단계를 추가로 포함한다.
- <21> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제2 전구체 용액은 초전도 막에서의 자속선 고정점 (flux pinning site)의 형성을 위하여 선택되는 하나 이상의 첨가제 성분 또는 도편트 (dopant) 성분을 포함한다. 첨가제 성분은 전구체 막의 처리에 사용되는 조건 하에 제2 상 나노입자를 형성하는 용해성 성분을 포함하며, 용해성 성분은 희토류, 알칼리 토금속, 전이 금속, 세륨, 지르코늄, 은, 알루미늄 및 마그네슘의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 도편트 성분은 산화물 초전도체의 희토류, 알칼리 토금속 또는 전이 금속을 부분적으로 치환하는 금속을 포함한다.
- <22> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제2 전구체 용액은 제1 전구체 용액의 증착 이전에 증착될 수 있거나, 제2 전구체 용액이 제1 전구체 용액 이후에 증착될 수 있다.
- <23> 하나 이상의 실시 형태에 있어서는, 전체 두께가 $0.8 \mu\text{m}$ 미만인 산화물 초전도체 막을 형성하도록 제2 전구체 용액이 증착된다.
- <24> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 기판은 2축 배향되며, 초전도체 막은 2축 배향되고 그 폭을 가로질러 실질적으로 일정한 c-축 배향을 가지며, 초전도체 막의 c-축 배향은 기판의 표면에 대하여 실질적으로 수직이다.
- <25> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 초전도막에서 자속선 고정점의 형성을 위하여 선택되는 하나 이상의 첨가제 성분 또는 도편트 성분을 포함한다. 첨가제 성분은 전구체 막의 처리에 사용되는 조건 하에 제2 상 나노입자를 형성하는 용해성 성분을 포함하며, 용해성 성분은 희토류, 알칼리 토금속, 전이 금속, 세륨, 지르코늄, 은, 알루미늄 및 마그네슘의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 도편트 성분은 산화물 초전도체의 희토류, 알칼리 토금속 또는 전이 금속을 부분적으로 치환하는 금속을 포함한다.
- <26> 본 발명의 다른 태양에 있어서, 초전도체 막의 제조 공정은, 하나 이상의 용매 중에 전이 금속의 염을 포함하는 제1 전구체 용액과, 하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 상기 전이 금속의 염을 포함하는 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물에 대한 전구체 성분들을 포함하는 제2 전구체 용액을 임의의 순서로 기판 상에 배치하여 전구체 막을 형성하는 단계로서, 여기서 상기 염들 중 적어도 하나는 플루오라이드 함유 염이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 적어도 1.5인 것인 단계; 및 전구체 막을 처리하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계로서, 여기서 전구체 막 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초파이며, 초전도체 막의 전체 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초파 또는 $1.0 \mu\text{m}$ 초파인 것인 단계를 포함한다. 전구체 막을 처리하는 단계는 전구체 막을 처리하여 제1 및 제2 전구체 용액의 희토류, 알칼리 토금속, 및 전이 금속을 포함하는 중간체 막을 형성하는 단계; 및 중간체 막을 가열하여 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체를 형성하는 단계를 포함한다.
- <27> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전구체 막은 각각의 전구체 용액의 증착 후 가열하여 전구체 용액의 금속 성분을 포함하는 중간체 막을 형성한다.
- <28> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.6 초파, 또는 약 1.5 초파 내지 약 1.8의 범위이다. 전이 금속은 구리를 포함하며 알칼리 토금속은 바륨을 포함한다.
- <29> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 구리로 주구성된다.
- <30> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 용액은 제2 전구체 이전에 증착된다.
- <31> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제2 전구체 용액은 구리 대 바륨의 비가 약 1.5이며, 제2 전구체 용액은 구리 대 바륨의 비가 1.5 초파이다.
- <32> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 제2 전구체는 고정 중심점 (pinning center)의 형성을 위하여 선택되는 첨가제 성분 및 도편트 성분 중 적어도 하나를 추가로 포함한다.
- <33> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 본 방법은 구리 용액을 기판 상에 배치하여 구리 전구체 층을 형성하는 단계; 및 이트륨, 바륨 및 구리의 염을 포함하는 제2 전구체 용액을 구리 전구체 층 상에 배치하는 단계로서, 여기서

구리 대 바륨의 비는 적어도 1.5인 것인 단계를 포함한다.

<34> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 기판은 2축 배향이며, 초전도체 막은 2축 배향되고 그 폭을 가로질러 실질적으로 일정한 c-축 배향을 가지며, 초전도체 막의 c-축 배향은 기판의 표면에 대하여 실질적으로 수직이다.

<35> 본 발명의 다른 태양에 있어서, 물품은 상부에 초전도층을 갖는 2축 집합조직화 기판을 포함하며, 여기서 상기 초전도층은 희토류 바륨 구리 산화물 초전도체를 포함하고, 초전도층은 두께가 $0.8 \mu\text{m}$ 초파이며, Cu 대 Ba의 비가 1.5 초파이고, 초전도층은 플루오라이드를 포함한다. 구리 대 바륨의 비는 1.6 초파일 수 있고/있거나, 초전도체 막은 두께가 $1.0 \mu\text{m}$ 초파이다.

<36> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 기판은 세륨 산화물, 란탄 알루미늄 산화물, 란탄 망간 산화물, 스트론튬 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 네오디뮴 가돌리늄 산화물, 및/또는 세륨 산화물/이트리아-안정화 지르코니아로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 버퍼층(buffer layer)을 포함한다.

<37> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 초전도층은 임계 전류 밀도가 77 K의 온도에서 적어도 200 Amps/cm²이다.

<38> 본 발명의 다른 태양에 있어서, 금속 옥시플루오라이드 막은 기판 상의 옥시플루오라이드 막을 포함하며, 이 막은 하나 이상의 희토류 원소, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 전이 금속을 포함하고, 이 막의 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초파이며, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초파이고, 기판/금속 옥시플루오라이드 경계면에 인접한 막의 바륨:구리의 비는 약 2:3이다. 구리 대 바륨의 비는 1.6 초파일 수 있고/있거나, 이 막의 두께는 $1.0 \mu\text{m}$ 초파이다.

<39> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 기판은 세륨 산화물, 란탄 알루미늄 산화물, 란탄 망간 산화물, 스트론튬 티타늄 산화물, 마그네슘 산화물, 네오디뮴 가돌리늄 산화물, 및 세륨 산화물/이트리아-안정화 지르코니아로 구성된 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 버퍼층을 포함한다.

<40> 본 발명의 다른 태양에 있어서, 초전도체 막은 전구체 용액 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계로서, 여기서 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비는 1.5 초파인 것인 단계; 전구체 용액을 기판 상에 증착시켜 전구체 막을 형성하는 단계; 및 전구체 막을 분해시켜 전구체 막과 기판의 경계면에 인접한 막의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비 약 1.5를 달성하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조되며, 여기서 초전도체 막 중의 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 1.5 초파이고, 초전도체 막의 전체 두께는 $0.8 \mu\text{m}$ 초파이다.

<41> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계는 전구체 용액 중의 전이 금속의 함량을 증가시키는 단계를 포함한다.

<42> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전구체 용액 중 전이 금속의 함량은 적어도 5% 또는 적어도 20% 증가된다.

<43> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전이 금속 대 알칼리 토금속의 비를 조정하는 단계는 전구체 용액 중 알칼리 토금속의 함량을 감소시키는 단계를 포함한다.

<44> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 전구체 용액 중 알칼리 토금속의 함량은 적어도 5% 또는 적어도 20% 감소된다.

도면의 간단한 설명

<46> 본 발명을 하기의 도면을 참고로 하여 기술하는데, 도면은 단지 예시 목적으로 주어진 것이며 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

<47> 도 1은 본 발명에 따른 초전도 물품의 개략도이다.

<48> 도 2는 자기장 및 온도의 함수로서 산화물-버퍼 처리된 금속 기판 상의 Y123 (YBCO) 막의 I_c 의존도를 도시한 것이다.

<49> 도 3은 I_c 를 산화물-버퍼 처리된 금속 기판 상의 YBCO 막의 장 배향 (field orientation)의 함수로서 도시한 것이다.

<50> 도 4는 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 따른 집합조직화된 패턴화 산화물 초전도체 와이어의 제조에 사용되는 시스템 및 공정의 개략도이다.

<51> 도 5는 YBCO에 과량의 Cu를 첨가한 것의 함수로서 I_c 를 도시한 것이다.

<52> 도 6은 부가 Cu 전구체 용액에 있어서의 스핀 속도의 함수로서 I_c 를 도시한 것이다.

<53> 도 7은 제2 층 중의 과량 Cu를 포함하는 YBCO 막의 이중층과, YBCO 막의 이중층에 대한 측정된 I_c 를 도시한 것이다.

<54> 도 8은 실시예 9에 기술되어 있는 HTS 와이어의 1 테슬라 (Tesla) 및 77 K에서의 자기장 배향 ()에 대한 임계 전류 (I_c)의 도면이다.

발명에 관한 상세한 설명

<55> 기판 상에, 직접 기판 상에 또는 베퍼- 및/또는 중간체-코팅된 기판 상에 초전도 재료의 전구체 조성물을 증착 시킴으로써 전구체 조성물로부터 2축 집합조직화 초전도 산화물 막을 형성하기 위한 전구체 조성물 및 방법이 기술되어 있다. 전구체 조성물은 하나 이상의 용매 중에 희토류 원소의 염, 알칼리 토금속의 염, 및 전이 금속의 염인 성분들을 포함한다.

<56> 도 1에는 HTS 코팅 전도체의 일 실시 형태가 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 특히 와이어 또는 테이프의 형태의 물품 (10)과 같은 고온 초전도체 (HTS) 물품은 일반적으로 표면 (12), 적어도 하나의 에피택셜 베퍼층 (13), 및 희토류-알칼리 토금속-전이 금속 산화물 초전도체 (RE-123)의 평면내 정렬된, c-축 배향된 초전도층의 상부층 (14)을 포함하는 적어도 하나의 2축-집합조직화 기판 (11)를 포함한다. 본원에 기술된 방법 및 조성물이 일반적으로 모든 RE-123 초전도체에 적용되지만, 본 방법 및 물품은 YBCO를 참조하여 예시된다. 금속 기판, 예를 들어, Ni, Ag, 또는 Ni 합금은 물품에 있어서 가용성을 제공하며 긴 길이 및 큰 면적에 걸쳐 제작될 수 있다. 금속 산화물 층, 예를 들어, LaAlO₃, Y₂O₃, CeO₂, 또는 이트리아-안정화 지르코니아 (yttria-stabilized zirconia, YSZ)는 다음 층을 구성하며 금속 기판과 활성층 사이의 화학적 장벽으로서의 역할을 한다. 베퍼층 (들)은 산화에 대하여 이 기판보다 더 저항성을 가질 수 있으며 기판과 초전도체 층 사이에서의 화학종의 확산을 감소시킬 수 있다. 또한, 베퍼층(들)은 초전도체 재료와 잘 매치되는 열팽창 계수를 가질 수 있다.

<57> 도 2에는 이 막의 평면에 대하여 평행으로 또는 수직으로 배향된 자기장에서 산화물-베퍼 처리된 금속 기판 상의 금속-유기물 증착된 (metal-organic deposited, MOD) YBCO 막의 전형적인 장 의존도가 도시되어 있다. 75 K에서, 막의 평면에 대하여 수직으로 배향된 자기장에서, 평행 배향에 있어서의 값으로부터 임계 전류 (I_c)가 유의하게 감소되며, 이는 다수의 코일 용도에 있어서 Y123 와이어의 유용성을 제한한다. 온도가 저하됨에 따라 성능이 개선되지만, 다수의 예기되는 용도는 막의 평면에 대하여 수직으로 배향되는 1 - 3 테슬라의 자기장에서 55 내지 65 K의 영역의 온도 - 이는 성능이 유의하게 강화되는 조건임 - 에 대하여 계획된다. 자기장에서의 YBCO 와이어의 평행 및 수직 성능 외에도, 도 3에 도시된 중간의 각도에서 장 성능을 조사하는 것이 중요하다.

도 3에 나타낸 바와 같이, YBCO 막은 전형적으로 c-축 (0 및 180° 이거나 또는 YBCO 막의 평면에 대하여 수직임)에서 작은 피크를 나타내며, 이는 연장된 평면 또는 선형 결함의 존재를 통하여 증강될 수 있다 (예를 들어, 쌍정 경계 (twin boundaries), 입계 (grain boundaries), a-축 결정립 (a-axis grains)). 그러나, 실제 용도에 있어서 YBCO 와이어 성능은 임의의 배향의 H에서의 최소 성능에 의해 결정되는 것으로서 수직 배향의 최소 성능에 의해서만 결정되는 것이 아니다.

<58> 금속 유기물 (용액계) 증착 (MOD) 공정을 이용하여 고도로 배향된 산화물 초전도막을 얻는다. MOD 공정은 매력적인 시스템을 제공하는데, 그 이유는 전구체 용액이 변하기 쉽고 광범위한 조성 및 농도에 걸쳐 변할 수 있기 때문이다. TFA 전구체로부터 RE-123 막을 제조하기 위한 MOD 공정에 있어서, 전구체 용액은 분해되어 RE-123의 중간체 (예를 들면, 금속 옥시할라이드 중간체)를 포함하는 막을 형성한다. 옥시플루오라이드 막은 RE-123 산화물 초전도체 막에 대한 전구체인 임의의 막인 것으로 간주되며, 이는 (1) BaF₂, 희토류 옥시드 또는 플루오라이드 및/또는 전이 금속, 전이 금속 산화물 또는 전이 금속 플루오라이드의 혼합물, (2) RE-Ba-O-F 상으로 이루어진 화합물, 희토류 옥시드 또는 플루오라이드 및/또는 전이 금속 옥시드 또는 플루오라이드의 혼합물, 또는 (3) Ba-O-F 상으로 이루어진 화합물, 희토류 옥시드 또는 플루오라이드 및/또는 전이 금속 옥시드 또는 플루오라이드의 혼합물로 이루어진다. 이어서 중간체 막은 추가로 프로세싱되어 RE-123 산화물 초전도체 막을 형성할 수 있다.

<59> TFA 용액 증착 방법의 사용에 의해 제조된 YBCO 막 상에서의 RBS (Rutherford Back Scattering) 측정법 및 핵 활성화 측정법에 의하면, 분해된 금속 옥시할라이드 중간체 막의 두께를 관통하여 양이온이 분포한다는 것으로 나타났다. RBS 데이터를 피팅 (fitting)하기 위한 시뮬레이션에 의하면, 구리 농도는 표면에서 보다 높고 베퍼/YBCO 경계면에서 보다 낮으며, 바륨 농도는 표면에서 보다 낮고 상기 경계면에서 보다 높으며, Y의 농도는 상기 두께를 관통하여 상대적으로 일정한 것으로 밝혀졌다. 핵 활성화 분석에 의한 조사에 의하면, 불소는 두께

방향을 따라 분포되는데, 불소는 상기 경계면에서 증가하고 표면을 향해서는 감소되는 것으로 밝혀졌다. 중간체 분해 막에 있어서의 양이온 농도의 이러한 분포는 박막보다 후막(예를 들어, 0.8 μm 초파인 전체 막 두께)에 있어서 보다 문제시되는데, 이는 양이온이 반응 동안 재분포를 위하여 보다 먼 거리로 확산될 필요가 있기 때문이다. 이와는 대조적으로, 최종 산화물 초전도체 막에서 모든 원소는 균일하게 분포하는데, 이는 옥시플루오라이드 중간체 막의 산화물 초전도체로의 최종 반응 동안 원소가 재분포함을 나타내는 것이다. 산화물 초전도체 막은 또한 적지만 탐지가능한 플루오라이드 잔기를 나타낸다. HTS 막의 분석에 의하면 막의 상부에서의 Cu 농도의 증강이 나타나지만, 막의 벌크 분석에 의하면 막으로부터의 양이온의 실질적인 손실이 전혀 나타나지 않는다(즉, 분해된 막에서의 금속의 농도는 전구체 용액의 금속 농도로부터 본질적으로 변화되지 않는다).

<61> TFA 전구체로부터의 YBCO 막의 제조를 위한 MOD 공정에 있어서, 베퍼층/금속 옥시플루오라이드 층 경계면에서의 YBCO의 핵형성(nucleation)은 집합조직 성장(texture development)에 있어서의 한 가지 인자이다. 결과의 개선을 위하여, 구성 원소는 핵핵성이 발생할 때 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적 비, 예를 들어, 거의 Ba:Cu 2:3이어야 한다. 화학량론적 전구체 용액(Y:Ba:Cu=1:2:3)을 사용한 TFA 전구체로부터의 YBCO 막의 통상적인 프로세싱에 있어서, 옥시플루오라이드 막 전반에 걸친 불균일한 양이온 분포는 베퍼/YBCO 경계면에서 화학량론적 비를 벗어나게 된다. 예를 들어, 경계면 영역은 구리 대 바륨의 비가 1.5 미만이며, 막의 표면은 구리 대 바륨의 비가 일부 보다 두꺼운 막(예를 들어, 0.8 μm 초파의 막)에서 1.5 초파이다. 막 두께가 증가함에 따라 막의 상부 및 기저부에서의 Cu 및 Ba 농도 사이의 변동은 훨씬 현저해 진다. 베퍼/YBCO 경계면에서의 구리의 부족함, 예를 들어, 낮은 비의 구리 대 바륨은 YBCO의 불량한 핵형성 또는 감소된 성장 상의 동력학적 특성으로 이어짐으로써 YBCO 막의 성능 저하에 이르게 될 수 있다. 부가적으로, 막 두께 전반에 걸쳐 1.5 초파의 Cu 대 Ba의 비를 유지하면 막 두께 전반에 걸쳐 YBCO의 성장을 개선시킬 수 있다. 본원에서 사용되는 "거의 화학량론적 비"라는 용어는 RE-123 막에서 약 2:3의 알칼리 토금속 대 전이 금속의 비를 의미한다.

<62> 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 따르면, 전구체 용액 중의 전이 금속의 농도는 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비 1.5 초파를 달성하도록 조정된다. 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비는 적어도 1.6, 또는 적어도 1.8, 또는 적어도 2.0일 수 있거나 1.65 - 1.95 범위일 수 있다. 전구체 용액은 동일하거나 상이한 조성의 하나 이상의 층 내에 증착되어 전이 금속 대 알칼리 토금속의 전체 비 1.5 초파 및 전체 두께 약 0.8 μm 또는 약 1.0 μm 초파를 달성할 수 있다. 본원에서 사용되는 "전체"라는 용어는 초전도체 막의 형성에서 증착되는 하나 이상의 전체 층을 의미한다.

<63> YBCO 막은 Cu 대 Ba의 전체 비 1.5 초파를 달성하도록 전구체 용액 중의 Cu 및 Ba 함량을 조정함으로써 제조될 수 있다. 이어서 전구체 막은 베퍼/YBCO 경계면 영역에서 거의 화학량론적인 Ba:Cu 2:3 및 Cu 대 Ba의 전체 비 1.5 초파를 갖는 금속 옥시플루오라이드 막을 달성하도록 분해된다.

<64> YBCO 막은 전구체 용액 중의 Cu 함량을 증가시키고, 전구체 막을 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 Ba:Cu 2:3을 달성하도록 그리고 Cu 대 Ba의 전체 비 1.5 초파를 달성하도록 함으로써 제조될 수 있다. 전구체 용액 중의 Cu 함량은 화학량론적 비율의 구성 알칼리 토금속 및 전이 금속을 포함하는 전구체 용액의 제조에 필요한 금속 함량에 비하여 적어도 약 5 몰%, 또는 적어도 약 10 몰%, 또는 적어도 약 20 몰%, 또는 약 5-30 몰% 증가시킬 수 있다.

<65> YBCO 막은 전구체 용액 중의 Ba 함량을 감소시키고, 전구체 막을 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면 영역에서 거의 화학량론적인 Ba:Cu 2:3을 달성하도록 그리고 Cu 대 Ba의 전체 비 1.5 초파를 달성하도록 함으로써 제조될 수 있다. 전구체 용액 중의 Ba의 함량은 화학량론적 비율의 구성 금속을 포함하는 전구체 용액의 제조에 필요한 금속 함량에 비하여 적어도 약 5 몰%, 또는 적어도 약 10 몰%, 또는 적어도 약 20 몰%, 또는 약 5-30 몰% 감소시킬 수 있다.

<66> YBCO 막은 전구체 용액 중의 Ba 함량을 감소시키면서 Cu 함량을 증가시키고, 전구체 막을 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면 영역에서 거의 화학량론적인 Ba:Cu 2:3을 달성하도록 그리고 Cu 대 Ba의 전체 비 1.5 초파를 달성하도록 함으로써 제조될 수 있다. 화학량론적 비율의 구성 금속을 포함하는 전구체 용액의 제조에 필요한 금속 함량에 비하여 전구체 용액 중의 Cu의 함량은 적어도 5 몰%, 또는 적어도 약 10 몰%, 또는 적어도 약 20 몰%, 또는 약 5-30 몰% 증가시킬 수 있으며, 반면 전구체 용액 중의 Ba 함량은 적어도 약 5 몰%, 또는 적어도 약 10 몲%, 또는 적어도 약 20 몲%, 또는 약 10-30 몲% 감소시킬 수 있다.

<67> 전구체 용액의 조성은 초전도막에서 1.5 초파의 전체 전이 금속 대 알칼리 토금속 비를 유지하면서 개선된 성능을 갖는 산화물 초전도층을 제공하도록 추가로 조정될 수도 있다. 예를 들면, 산화물 초전도체의 결정립(grain) 중의 나노스케일의 결점 또는 나노입자의 존재는 자속선 고정 중심점으로서의 역할을 하며, 이는 자기

장에서의 전기적 성능을 개선시킨다. 본 발명의 일 태양에 있어서, 전체 전이 금속 대 알칼리 토금속 비가 1.5 초파인 희토류/알칼리 토금속/전이 금속 산화물 (이하, "RE-123")의 형성을 위한 전구체 성분과, 자속선 고정점의 형성을 위한 첨가제 성분 및/또는 도편트 성분을 포함하는 전구체 용액이 고정 중심점을 갖는 초전도막의 수득을 위한 용액 기판의 방법에서 사용된다.

<68> 도편트 성분은 전구체 용액의 전구체 성분의 금속을 부분적으로 치환하는 도편트 금속을 제공한다. 일반적으로, 도편트 성분은 전구체 용액에 포함되는 용매(들)에서 용해성이며, 산화물 초전도체의 형성을 위하여 프로세싱될 때 산화물 초전도체의 원소를 치환하는 도편트 금속을 제공하는 임의의 금속 화합물일 수 있다.

<69> 첨가제 성분은 희토류, 알칼리 토금속 또는 전이 금속, 세륨, 지르코늄, 은, 알루미늄, 또는 마그네슘의 용해성 화합물을 포함하며, 이들 화합물은 산화물 초전도체 막에서 고정점으로서 작용하는 제2 상 나노입자를 형성할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 첨가제 성분은 전구체 성분으로서 전구체 용액에 포함되는 화학량론적 과량의 용해성 화합물을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 용해성 이트륨 염은 Y123의 형성에 필요한 것보다 과량으로 전구체 용액 중에 포함될 수도 있다. 과량의 이트륨은 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 따라 프로세싱되어 이트륨-농후한 제2 상 나노입자, 예를 들어, Y_2BaCuO_5 (Y211), $Y_2Cu_2O_5$ 및/또는 Y_2O_3 을 형성하며, 그 나노입자는 초전도 산화물 막에서 미립자 고정점으로서의 역할을 한다. 일반적으로, 첨가제 성분은 전구체 용액 중에 포함되는 용매(들) 중에 용해성이며 산화물 초전도체 막 중 금속 산화물 또는 금속을 형성하는 임의의 금속 화합물일 수 있다. 예시적 첨가제 성분은 전구체 성분의 것의 과량 또는 전구체 성분의 것 이외의 희토류, 알칼리 금속 또는 전이 금속 화합물을 포함한다. 나노입자의 형성에 사용되는 금속 화합물의 용해성 화합물은 이들 금속, 예를 들어, 희토류, 예를 들어, 이트륨, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 흔뮴, 애르븀, 틀륨, 이데르븀, 및 루테튬, 알칼리 토금속, 예를 들어, 칼슘, 바륨 및 스트론튬, 전이 금속, 예를 들어, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 및 지르코늄, 세륨, 은, 알루미늄, 및 마그네슘의 화합물을 나타내며, 이들 화합물은 전구체 용액에 포함된 용매 중에 용해될 수 있다. 이러한 화합물로는 예를 들어 이들 금속의 염 (예를 들어, 니트레이트, 아세테이트, 알콕시드, 할라이드, 설페이트, 및 트리플루오로아세테이트), 산화물 및 수산화물을 들 수 있다. 또한 첨가제 성분은 분말로서 전구체 용액에 첨가되어 나노입자 분산물을 형성할 수도 있다.

<70> 전구체 용액에 사용하기에 적합한 첨가제 및 도편트에 대한 추가의 정보는 동시 계류 중이며 공동 소유된, 발명의 명칭이 "나노도트 자속선 고정 중심점을 지닌 산화물 막(Oxide Films with Nanodot Flux Pinning Centers)"인 미국 특허 출원 제10/758,710호에서 발견되는데, 상기 특허 출원은 본원에 참고 인용된다.

<71> 전구체 층은 단일 단계로 증착될 수 있다. 예를 들어, YBCO의 구성 금속을 포함하고 Cu 대 Ba의 비가 1.5 초파인 전구체 용액은 적어도 0.8 μm 의 두께로 증착되며, 전구체 막은 수증기 환경에서 분해되어 금속 옥시플루오라이드 막을 형성하는데, 상기 금속 옥시플루오라이드 막은 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 Ba:Cu의 함량이 2:3이고, 전체 Cu 대 Ba의 비가 1.5 초파이며, 전체 두께가 0.8 μm 초파이거나 약 1.0 μm 초파이다. 전구체 용액 중의 Cu 대 Ba의 비는 과량의 구리, 부족한 바륨, 또는 이 둘 모두를 포함하는 용액을 사용하여 달성할 수 있으며, 적어도 약 5 몰%, 또는 적어도 약 20 몰%일 수 있다. 본원에서 사용되는 "과량"이라는 용어는 산화물 초전도체의 화학량론적 비율의 구성 금속을 포함하는 전구체 용액의 제조에 필요한 양보다 과량인 금속의 양을 의미한다. 본원에서 사용되는 "부족한"이라는 용어는 산화물 초전도체의 화학량론적 비율의 구성 금속을 포함하는 전구체 용액의 제조를 위하여 부족한 것이 되는 금속의 양을 의미한다.

<72> 전구체 층은 2 이상의 단계로 그리고 2 이상의 상이한 전구체 용액을 사용하여 증착시킬 수 있으며, 여기서, 이 단계들 중 하나 이상은 과량의 구리를 포함하는 층을 제공한다. 과량의 구리를 포함하는 층은 산화물 초전도체의 모든 구성 금속을 포함하는 구리-농후 RE-123 전구체 용액을 사용하여 증착시킬 수도 있거나, 이것은 구리만의 (copper-only) 전구체 용액일 수도 있다.

<73> 일 실시 형태에 있어서, 제1 전구체 층은 제2 전구체 층이 증착 및 분해되기 전에 기판 상에 증착되고 분해될 수도 있다. 다른 실시 형태에 있어서, 전구체 층은 2 이상의 단계로 증착되고 단일한 단계로 분해될 수 있다.

<74> 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 구리 함유 층은 제1 및 제2 RE-123 전구체 층 사이에 증착될 수도 있다. 제1 전구체 층은 구리층이 증착되기 전에 기판 상에 증착되고 분해될 수도 있다. 임의의 중간체 층은 전구체 물질과 구조적으로 그리고 화학적으로 상용성이고, 예를 들어 에피택셜 초전도체 층의 증착을 허용하는 집합조직화 결정 구조물(textured crystalline structure)을 형성하여야 한다.

<75> 중간체 층은 전형적으로 온도에 따라 Cu_0 또는 Cu_2O 이다. 그러나, 이 층은 박층이기 때문에, 그리고 고온에서

의 전환 공정 도중이기 때문에, 이 산화구리 층은 상부 또는 하부 층 내로 확산될 수 있다. 분해 후, 이 층은 SEM 하에 관찰가능하지만, 산화물 초전도체로의 고온 반응 후에는 이 층은 더 이상 관찰되지 않는다. 구리 산화물이 매트릭스 내로 확산되기 때문에, 매트릭스 내의 Cu 함량은 높아지게 된다.

<76> 중간체 층의 두께는 일반적으로 20 nm 내지 200 nm 범위이며, 예를 들어 스퍼터링 방법, 증발 증착 방법 또는 펄스형 기상 증착 방법(pulsed vapor deposition), 또는 기타 통상적인 방법으로 증착된다. 이 층은 또한 용해성 구리 전구체로서 증착될 수도 있으며 이는 분해되어 구리 산화물을 형성한다. 산화물 초전도체의 형성을 위하여 필요한 열처리 동안, 중간체 층으로부터의 구리 중 일부 또는 전부는 둘 모두의 전구체 층 내로 확산되어 구리-농후 초전도체 층을 형성한다.

<77> 일 실시 형태에 있어서, YBCO 막은 구리 전구체 용액의 제1 층을 증착시키고, 구성 금속 Y, Ba, Cu를 약 1:2:3의 비 (예를 들어, 화학량론적 비)로 포함하는 YBCO 전구체 용액의 제2 층을 증착시킴으로써 제조될 수 있으며, 여기서, 둘 모두의 층의 전체 조성은 1.5 초파의 알칼리 토금속 대 전이 금속 비를 제공한다. 전구체 막은 수증기 환경에서 분해되어 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 1:2:3의 Y:Ba:Cu, 1.5 초파의 전체 Cu 대 Ba 비, 및 약 0.8 μm 또는 약 1.0 μm 초파의 전체 두께가 성취된다. 구리 전구체 용액은 적어도 약 5 몰%, 또는 적어도 약 20 몰%, 또는 적어도 약 30 몰%의 과량의 Cu 함량이 제공되도록 증착될 수 있다. 또한 YBCO 전구체 용액이 과량의 구리 (또는 부족한 바륨)를 포함할 수도 있으며, 이 경우, 구리 전구체 층 중의 구리의 양은 그에 따라 적절히 조정된다.

<78> 다른 실시 형태에 있어서, YBCO 막은 과량의 Cu 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액의 층, Cu 전구체 용액의 층, 및 구성 금속 Y, Ba, Cu를 약 1:2:3의 비로 포함하는 YBCO 전구체 용액의 층을 증착시킴으로써 제조할 수 있다. 3 개의 층의 전체 조성은 1.5 초파의 Cu:Ba 비를 제공한다. 수증기 환경에서의 전구체 막의 분해는 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 1:2:3의 Y:Ba:Cu, 1.5 초파의 전체 Cu 대 Ba 비, 및 약 0.8 μm 또는 약 1.0 μm 초파의 전체 두께를 제공한다. 다수의 두꺼운 층의 도포에 의해 매력적인 집합조직 및 전류 용량을 가지면서 예외적인 두께의 최종 YBCO 막이 제공된다.

<79> 다른 실시 형태에 있어서, 구리-농후 (또는 바륨-부족) YBCO 전구체 용액의 다수의 층이 증착된다. YBCO 막은 과량의 Cu 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액, 과량의 Cu 함량을 갖는 전구체 용액의 다른 YBCO 층을 증착시키고, 수증기 환경에서 이 전구체 막을 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 2:3의 Ba:Cu, 1.5 초파의 전체 Cu 대 Ba 비, 및 0.8 μm 초파의 전체 두께를 달성한다. 다수의 두꺼운 층의 도포에 의해 매력적인 집합조직 및 전류 용량을 가지면서 예외적인 두께의 최종 YBCO 막이 제공된다.

<80> 다른 실시 형태에 있어서, YBCO 막은 과량의 Cu 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액의 제1 층, 과량의 Cu (또는 바륨-부족) 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액의 제2 층을 증착시키고, 수증기 환경에서 이 전구체 막을 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 2:3의 Ba:Cu, 1.5 초파의 전체 Cu 대 Ba 비, 및 0.8 μm 초파의 전체 두께를 성취한다. 다수의 두꺼운 층의 도포에 의해 매력적인 집합조직 및 전류 용량을 가지면서 예외적인 두께의 최종 YBCO 막이 제공된다.

<81> 다른 실시 형태에 있어서, YBCO 막은 과량의 Cu (또는 바륨-부족) 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액의 제1 층을 증착시키고, 전구체 막을 수증기 환경에서 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 2:3의 Ba:Cu를 달성하고, 구성 금속 Y, Ba, Cu를 약 1:2:3 (예를 들어, 화학량론적)의 비로 포함하거나 과량의 구리 (또는 부족한 바륨) 함량을 포함하는 YBCO 전구체 용액의 제2 층을 증착시키고 - 여기서, 이트륨 중 일부는 도편트 공급원에 의해 부분적으로 치환됨 - , 전구체 막을 수증기 환경에서 분해시켜 도편트를 포함하는 중간체 막을 달성함으로써 제조할 수 있다. 전체 Cu 대 Ba 비는 1.5 초파이며, 중간체 층의 전체 두께는 0.8 μm 초파이다. 다수의 두꺼운 층의 도포에 의해 매력적인 집합조직 및 전류 용량을 가지면서 예외적인 두께의, 그리고 자속선 고정점은 포함하는 층을 포함하는 최종 YBCO 막이 제공된다.

<82> 다른 실시 형태에 있어서, YBCO 막은 과량의 Cu (또는 바륨-부족) 함량을 갖는 YBCO 전구체 용액의 제1 층을 증착시키고, 전구체 막을 수증기 환경에서 분해시켜 베퍼/YBCO 경계면에서 거의 화학량론적인 2:3의 Ba:Cu를 달성하고, 구성 금속 Y, Ba, Cu를 약 1:2:3 (예를 들어, 화학량론적)의 비로 포함하거나 과량의 구리 (또는 부족한 바륨) 함량을 포함하고 산화물 초전도체의 형성에 사용되는 조건 하에 제2 상 나노입자를 형성하는 첨가제 또는 도편트를 추가로 포함하는 YBCO 전구체 용액의 제2 층을 증착시킴으로써 제조할 수 있다. 전체 Cu 대 Ba 비는 1.5 초파이며, 중간체 층의 전체 두께는 0.8 μm 초파이다. 이 층들은 예외적인 두께의 막을 제공하며 제2 상 나노입자를 갖는 층을 포함한다.

- <83> 알칼리 토금속 대 전이 금속의 비가 1.5 초과인 전구체 용액은 적어도 0.8 μm 의 전체 두께의 완전히 반응한 산화물 초전도체 막을 제공하기에 충분한 양으로 증착시킨다. 이 용액은 보다 큰 두께로 증착되어, 예를 들어 적어도 1.0 μm , 또는 0.8 ~ 3.0 μm 의 두께의 충분히 반응된 산화물 초전도체 막을 제공할 수 있다. 전구체 용액의 다수의 층들을 도포함으로써, 집합조직 또는 전류 용량의 하락 없이 최대 3 μm 의 최종 두께가 기도된다.
- <84> 상기의 전구체 용액 및 방법으로부터 제조되는 초전도막은 임계 전류에서의 개선을 나타내었다. YBCO 두께가 약 1 μm 인 초전도체 막의 임계 전류는 약 200 Amps/cm² 내지 약 250 Amps/cm² 범위이다.
- <85> 적합한 전구체 성분은 하나 이상의 희토류 원소, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 전이 금속의 용해성 화합물을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 희토류 원소, 알칼리 토금속 및 전이 금속의 "용해성 화합물"은 전구체 용액 중에 포함된 용매 중에 용해될 수 있는 이들 금속의 화합물을 나타낸다. 이러한 화합물은 예를 들어 이들 금속의 염 (예를 들어, 니트레이트, 아세트레이트, 알콕시드, 할라이드, 살레이트 및 트리플루오로아세트레이트), 산화물 및 수산화물을 포함한다. 이 화합물들 중 적어도 하나는 불소 함유 화합물, 예를 들어, 트리플루오로아세트레이트이다.
- <86> 일반적으로, 희토류 금속염은 전구체 용액 중에 포함되는 용매(들) 중에 용해성이며, 중간체 (예를 들어, 금속 옥시할라이드 중간체)를 형성하도록 프로세싱될 때 희토류 산화물(들) (예를 들어, Y_2O_3)을 형성하는 임의의 희토류 금속염일 수 있다. 희토류 원소는 이트륨, 세륨, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틀륨, 이터븀 및 루테튬의 군으로부터 선택될 수도 있다. 전형적으로, 알칼리 토금속은 바륨, 스트론튬 또는 칼슘이다. 일반적으로, 알칼리 토금속염은 전구체 용액 중에 포함되는 용매(들) 중에 용해성이며, 중간체 (예를 들어 금속 옥시할라이드 중간체)를 형성하도록 프로세싱될 때 알칼리 토금속 할라이드 화합물 (예를 들어, BaF_2 , BaCl_2 , BaBr_2 , BaI_2)을 형성한 후 알칼리 토금속 산화물(들) (예를 들어, BaO)을 형성하는 임의의 알칼리 토금속염일 수 있다. 일반적으로 전이 금속은 구리이다. 전이 금속염은 전구체 용액 중에 포함되는 용매(들) 중에 용해성이어야 한다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 있어서, 희토류 및 알칼리 토금속 원소는 희토류 옥시드 및 알칼리 토금속 플루오라이드 대신에 또는 그 외에 금속 또는 혼합 금속 옥시플루오라이드를 형성할 수 있다.
- <87> 적합한 구리 전구체 용액은 용매(들) 중에 적절한 농도로 용해성인 구리염을 포함한다. 이러한 화합물은 구리 니트레이트, 아세트레이트, 알콕시드, 할라이드, 살레이트 또는 트리플루오로아세트레이트를 포함한다. 적합한 화합물은 프로프리온산구리이다.
- <88> 일 실시 형태에 있어서, 전구체 용액은 이트륨, 바륨 및 구리를 포함하며, Cu 대 Ba의 비는 약 1.5 초파이다. 다른 실시 형태에 있어서, 전구체 용액은 Cu 대 Ba의 비가 적어도 1.6인 이트륨, 바륨 및 구리를 포함한다. 다른 실시 형태에 있어서, 전구체 용액은 이트륨, 바륨 및 구리를 포함하며, 여기서 Cu 대 Ba의 비는 적어도 1.8이다.
- <89> 전구체 용액에서 사용되는 용매 또는 용매의 조합은 금속염 (예를 들어, 금속 카르복실산염(들))을 용해시킬 수 있는 임의의 용매 또는 용매의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 용매는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 부탄올을 비롯한 알코올을 포함한다.
- <90> 금속염 용액이 트리플루오로아세트레이트 이온 및 알칼리 토금속 양이온 (예를 들어, 바륨)을 포함하는 실시 형태에 있어서, 트리플루오로아세트레이트 이온의 총량은 이 금속염 용액에 포함되는 불소 (트리플루오로아세트레이트의 형태) 대 이 금속염 용액에 포함되는 알칼리 토금속 (예를 들어 바륨 이온)의 몰비가 적어도 약 2:1 (예를 들어 약 2:1 내지 약 18.5:1, 또는 약 2:1 내지 약 10:1)이 되도록 선택될 수 있다.
- <91> 초전도 조성물을 기저층 상에 (예를 들어, 기판, 예를 들어 합금층을 갖고 하나 이상의 베퍼층이 그 위에 배치된 기판의 표면 상에) 배치하는 방법은 스핀 코팅, 딥 코팅 (dip coating), 슬롯 코팅, 웨브 코팅 및 기타 당업계에 공지된 기술을 포함한다. $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{NiW}$ 의 구성을 갖는 집합조직화 주형 상에 전구체 막을 증착시키는 웨브 코팅 방법이 도 4에 도시되어 있다. 집합조직화 주형은 약 1 내지 10 cm의 폭으로 제공된다.
- <92> 도 4에 도시되어 있는 바와 같이, 제1 스테이션 (410)에서, 와이어 기판은 2축 집합조직을 수득하도록 처리된다. 바람직하게는, 기판 표면은 상대적으로 잘 규정된 결정학적 배향을 갖는다. 예를 들어, 이 표면은 2축 집합조직화 표면 (예를 들어, (113)[211] 표면) 또는 입방체 집합조직화 표면 (예를 들어, (100)[011] 표면 또는 (100)[001] 표면)일 수 있다. 바람직하게는 표면 (110)의 X-선 회절 극점도 측정 장치 (pole figure)에

서의 피크는 FWHM가 약 20° 미만 (예를 들어, 약 15° 미만, 약 10° 미만, 또는 약 5° 내지 약 10°)이다.

<93> 표면은 예를 들어 롤링 (rolling) 및 어닐링에 의해 제조될 수 있다. 또한, 표면은 진공 공정, 예를 들어, 이온 범 보조 증착, 경사 기판 증착 및 당업계에 공지된 기타 진공 기술을 이용하여 제조하여 예를 들어 랜덤하게 배향된 다결정 표면 상에 2축 집합조직화 표면을 형성할 수 있다. 소정 실시 형태에 있어서 (예를 들어 이온 범 보조 증착법이 이용될 때), 기판의 표면은 집합조직화될 필요가 없다 (예를 들어, 이 표면은 랜덤하게 배향된 다결정일 수 있거나 표면은 비결정질일 수 있음).

<94> 기판은 베퍼층 스택 및/또는 초전도체 재료의 층을 지지할 수 있는 임의의 물질로 형성될 수 있다. 기판로서 사용될 수 있는 기판 물질의 예는 예를 들어 금속 및/또는 합금, 예를 들어, 니켈, 은, 구리, 아연, 알루미늄, 철, 크롬, 바나듐, 팔라듐, 몰리브덴 및/또는 이들의 합금을 포함한다. 몇몇 실시 형태에 있어서, 기판은 초합금으로 형성될 수 있다. 소정 실시 형태에 있어서, 기판은 표면적이 상대적으로 큰 물체의 형태 (예를 들어, 테이프 또는 웨이퍼)일 수 있다. 이러한 실시 형태에 있어서, 기판은 상대적으로 가요성인 물질로 형성되는 것이 바람직하다.

<95> 이러한 실시 형태들 중 몇몇 실시 형태에 있어서, 기판은 2종의 하기 금속을 포함하는 2원 (binary) 합금이다: 구리, 니켈, 크롬, 바나듐, 알루미늄, 은, 철, 팔라듐, 몰리브덴, 텉스텐, 금 및 아연. 예를 들어, 2원 합금은 니켈 및 크롬으로 형성될 수 있다 (예를 들어, 니켈 및 최대 20 원자%의 크롬, 니켈 및 약 5 원자% 내지 약 18 원자%의 크롬, 또는 니켈 및 약 10 원자% 내지 약 15 원자%의 크롬). 다른 예로서, 2원 합금은 니켈 및 구리로 형성될 수 있다 (예를 들어, 구리 및 약 5 원자% 내지 약 45 원자%의 니켈, 구리 및 약 10 원자% 내지 약 40 원자%의 니켈, 또는 구리 및 약 25 원자% 내지 약 35 원자%의 니켈). 추가의 예로서, 2원 합금은 니켈 및 텉스텐 (예를 들어, 약 1 원자%의 텉스텐 내지 약 20 원자%의 텉스텐, 약 2 원자%의 텉스텐 내지 약 10 원자%의 텉스텐, 약 3 원자%의 텉스텐 내지 약 7 원자%의 텉스텐, 약 5 원자%의 텉스텐)을 포함할 수 있다. 2원 합금은 상대적으로 소량인 불순물 (예를 들어, 약 0.1 원자% 미만의 불순물, 약 0.01 원자% 미만의 불순물, 또는 약 0.005 원자% 미만의 불순물)을 추가로 포함할 수 있다.

<96> 소정의 이러한 실시 형태에 있어서, 기판은 2종 초파의 금속 (예를 들어, 4원 합금 또는 4원 합금)을 포함한다. 몇몇의 이러한 실시 형태에 있어서, 합금은 하나 이상의 산화물 형성체 (예를 들어, Mg, Al, Ti, Cr, Ga, Ge, Zr, Hf, Y, Si, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Th, Er, Tm, Be, Ce, Nd, Sm, Yb 및/또는 La - Al이 바람직한 산화물 형성체임 -)와, 2종의 하기 금속을 포함할 수 있다: 구리, 니켈, 크롬, 바나듐, 알루미늄, 은, 철, 팔라듐, 몰리브덴, 금 및 아연. 소정의 이러한 실시 형태에 있어서, 합금은 2종의 하기 금속: 구리, 니켈, 크롬, 바나듐, 알루미늄, 은, 철, 팔라듐, 몰리브덴, 금 및 아연을 포함할 수 있으며, 임의의 전술한 산화물 형성체는 실질적으로 없을 수 있다.

<97> 합금이 산화물 형성체를 포함하는 실시 형태에 있어서, 합금은 적어도 약 0.5 원자%의 산화물 형성체 (예를 들어, 적어도 약 1 원자%의 산화물 형성체, 또는 적어도 약 2 원자%의 산화물 형성체), 그리고 최대 약 25 원자%의 산화물 형성체 (예를 들어, 최대 약 10 원자%의 산화물 형성체, 또는 최대 약 4 원자%의 산화물 형성체)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 합금은 산화물 형성체 (예를 들어, 적어도 약 0.5 알루미늄), 약 25 원자% 내지 약 55 원자%의 니켈 (예를 들어, 약 35 원자% 내지 약 55 원자%의 니켈, 또는 약 40 원자% 내지 약 55 원자%의 니켈)을 포함할 수 있으며, 잔량은 구리이다. 다른 예로서, 합금은 산화물 형성체 (예를 들어, 적어도 약 0.5 원자%의 알루미늄), 약 5 원자% 내지 약 20 원자%의 크롬 (예를 들어, 약 10 원자% 내지 약 18 원자%의 크롬, 또는 약 10 원자% 내지 약 15 원자%의 크롬)를 포함할 수 있으며, 잔량은 니켈이다. 합금은 상대적으로 소량인 추가 금속 (예를 들어, 약 0.1 원자% 미만의 추가 금속, 약 0.01 원자% 미만의 추가 금속, 또는 약 0.005 원자% 미만의 추가 금속)을 포함할 수 있다.

<98> 합금으로 형성된 기판은 예를 들어 분말 형태의 구성 성분들을 조합하고, 용융 및 냉각시킴으로써, 또는 고체 상태의 분말형 구성 성분들을 함께 확산시킴으로써 제조할 수 있다. 이어서 합금은 집합조직화 표면 (예를 들어, 2축 집합조직화 또는 정방형 집합조직화됨)의 형성을 위하여 변형 집합조직화 (예를 들어, 어닐링 및 롤링, 스웨이징 (swaging), 압출 및/또는 연신)에 의해 형성될 수 있다. 대안적으로는, 합금 구성 성분은 젤리 룰 형태로 스태킹되고, 이어서 변형 집합조직화될 수 있다. 몇몇 실시 형태에 있어서, 열팽창 계수가 상대적으로 낮은 물질 (예를 들어, Nb, Mo, Ta, V, Cr, Zr, Pd, Sb, NbTi, 금속간 물질, 예를 들어, NiAl 또는 Ni₃Al, 또는 그 화합물)은 로드 (rod)로 형성되고 합금 내로 매립된 후 변형 집합조직화될 수 있다.

<99> 몇몇 실시 형태에 있어서, 표면에서의 안정한 산화물 형성은 기판의 표면 상에 배치된 중간체 층을 이용하여 2

축 집합조직화 합금 표면 상에 제1 에피택셜 (예를 들어 베퍼) 층이 형성될 때까지 경감될 수 있다. 중간체 층은 에피택셜 베퍼층 막의 초기 성장에 필요한 온도 및 PO_2 에 의해 확립된 조건에 노출될 때 표면 산화물을 형성하지 않는 에피택셜 금속 또는 합금 층을 포함한다. 또한, 베퍼층은 기판 원소(들)이 중간체 층의 표면으로 이동하고 에피택셜 층의 초기 성장 동안 산화물을 형성하는 것을 방지하는 장벽으로서 작용한다. 이러한 중간체 층이 없다면, 기판 중의 하나 이상의 원소는 기판 표면에서 열역학적으로 안정한 산화물(들)을 형성할 것으로 기대되며, 상기 산화물은 예를 들어 상기 산화물 층에서의 집합조직의 결여로 인하여 에피택셜 층의 증착을 유의하게 방해할 수 있다.

<100> 몇몇의 이러한 실시 형태에 있어서, 중간체 층은 사실상 일시적이다. 본원에서 사용되는 바와 같이 "일시적"이라는 것은 초기 핵형성 및 에피택셜 막의 성장 이후 전적으로 또는 부분적으로 2축 집합조직화 기판 내로 흔입되거나 그와 함께 존재하는 중간체 층을 나타낸다. 심지어 이들 상황 하에서도, 중간체 층과 2축 집합조직화 기판은 증착된 막의 에피택셜 성질이 확립될 때까지 별개로 남아 있다. 일시적 중간체 층의 이용은 중간체 층이 몇몇의 바람직하지 못한 특성을 가질 때, 예를 들어, 중간체 층이 자성체, 예를 들어, 니켈일 때 바람직할 수 있다.

<101> 예시적인 금속 중간체 층은 니켈, 금, 은, 팔라듐 및 이들의 합금을 포함한다. 추가적인 금속 또는 합금은 니켈 및/또는 구리의 합금을 포함할 수도 있다. 중간체 층 상에 증착된 에피택셜 막 또는 층은 금속 산화물, 칼코겐화물(chalcogenide), 할라이드, 및 질화물을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예에 있어서, 금속 중간체 층은 에피택셜 막 증착 조건 하에 산화되지 않는다.

<102> 초기 베퍼층 구조체의 핵형성 및 성장에 의해 에피택셜층이 확립되기 이전에 증착 중간체 층이 기판 내로 완전히 혼합되지 않거나 기판 내로 완전히 확산되지 않도록 주의하여야 한다. 이는 기판 합금에서의 확산 상수, 실제의 에피택셜 베퍼층 성장 조건 하에서의 산화에 대한 열역학적 안정성 및 에피택셜 층과의 격자 매칭과 같은 적당한 속성에 대하여 금속 (또는 합금)을 선택한 후, 증착 금속층의 두께를 에피택셜 층 증착 조건, 특히 온도에 따라 수정하여야 함을 의미한다.

<103> 금속 중간체 층의 증착은 증발 또는 스퍼터링과 같은 진공 공정에서 행하거나, 전기 화학적 수단, 예를 들어, 전기 도금 (전극봉 (electrode)을 포함하거나 포함하지 않음)에 의해 행할 수 있다. 이러한 증착된 금속 중간체 층은 증착 후 (증착 동안의 기판의 온도에 따라) 에피택셜할 수 있거나 에피택셜할 수 없지만, 그 후에 에피택셜 배향이 증착 후 열처리 동안 얻어질 수 있다.

<104> 소정 실시 형태에 있어서, 황이 중간체 층의 표면 상에 형성될 수 있다. 황은 예를 들어 중간체 층을 황 공급원 (예를 들어, H_2S , 탄탈륨 호일 또는 은 호일) 및 수소 (예를 들어, 수소, 또는 수소와 불활성 가스의 혼합물, 예를 들어, 5%의 수소/아르곤 가스 혼합물)을 포함하는 가스 환경에 일정 시간 동안 (예를 들어 약 10초 내지 약 1시간, 약 1분 내지 약 30분, 약 5분 내지 약 15분) 노출시킴으로써 중간체 층의 표면 상에 형성시킬 수 있다. 이는 승온 (예를 들어, 약 450°C 내지 약 1100°C, 약 600°C 내지 약 900°C, 850°C의 온도)에서 수행될 수 있다. 수소 (또는 수소/불활성 가스 혼합물)의 압력은 상대적으로 낮거나 (예를 들어, 약 1 torr 미만, 약 1×10^{-3} torr 미만, 약 1×10^{-6} torr 미만) 또는 상대적으로 높을 수 있다 (예를 들어, 약 1 torr 초과, 약 100 torr 초과, 약 760 torr 초과).

<105> 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 상기 조건 하에서 황 공급원에 집합조직화된 기판 표면을 노출시키면 집합조직화된 기판 표면 상에 황의 초구조 물(superstructure) (예를 들어, c(2X2) 초구조물)이 형성될 수 있다고 생각된다. 또한, 이 초구조물은 중간체 층의 표면의 안정화 (예를 들어, 화학적 및/또는 물리적 안정화)에 효과적일 수 있다고 생각된다.

<106> 황 초구조물을 형성하기 위한 한 가지 접근법을 기술하였지만, 이러한 초구조물의 다른 형성 방법도 사용될 수 있다. 예를 들어, 황 초구조물 (예를 들어, S c(2X2))는 적절한 가스 환경에서 적절한 온도로 가열함으로써 중간체 층의 표면에 적절한 유기 용액을 도포함으로써 형성시킬 수 있다.

<107> 또한, 중간체 층의 표면 상에서의 황 초구조물의 형성을 기술하였지만, 다른 초구조물이 표면의 안정화 (예를 들어, 화학적 및/또는 물리적 안정화)에 또한 효과적일 수 있다고 생각된다. 예를 들어, 표면 상에 배치된 산소 초구조물, 질소 초구조물, 탄소 초구조물, 칼륨 초구조물, 세슘 초구조물, 리튬 초구조물 또는 셀레늄 초구조물이 표면의 안정성 증강에 효과적일 수 있다고 생각된다.

<108> 제2 프로세싱 스테이션 (420)에 있어서, 베퍼층이 집합조직화 기판 상에 형성된다. 베퍼층은 이온 빔 보조 증

착법 (ion beam assisted deposition, IBAD)을 이용하여 형성시킬 수 있다. 이 기술에 있어서, 베퍼층 재료는, 이온빔 (예를 들어 아르곤 이온빔)을 증발되는 베퍼층 재료가 증착되는 기판의 매끄러운 비결정질 표면으로 향하게 하면서 예를 들어 전자빔 증발 방법, 스퍼터링 증착 방법, 또는 펄스형 레이저 증착 방법을 이용하여 증발시킨다.

<109> 예를 들어, 베퍼층은 기판의 매끄러운 비결정질 표면 (예를 들어, 제곱 평균 제곱근 조도가 약 100 옹스트롬 미만인 표면) 상으로 암염 유사 구조를 갖는 베퍼층 재료 (예를 들어, 암염 구조를 갖는 재료, 예를 들어 산화물-MgO를 포함함 - 또는 질화물)를 증발시킴으로써 이온빔 보조 증착법에 의해 형성시켜서 베퍼층 재료가 평면내 및 평면외 둘 모두에서 상당한 정렬 (예를 들어, 약 13° 이하)을 갖는 표면을 갖도록 할 수 있다.

<110> 베퍼층 재료의 증착 동안 사용되는 조건은 예를 들어 약 0°C 내지 약 750°C (예를 들어, 약 0°C 내지 약 400°C, 대략 실온 내지 약 750°C, 대략 실온 내지 약 400°C)의 기판 온도, 1초 당 약 1.0 옹스트롬 내지 1초 당 약 4.4 옹스트롬의 증착 속도, 약 200 eV 내지 약 1200 eV의 이온 에너지, 및/또는 1 제곱 센티미터 당 약 110 마이크로암페어 내지 1 제곱 센티미터 당 약 120 마이크로암페어의 이온 유속을 포함할 수 있다.

<111> 몇몇 실시 형태에 있어서, IBAD를 사용할 경우, 기판은 상이한 재료 (예를 들어, Si₃N₄)로 형성되는 매끄러운 비결정질 표면을 갖는 다결정질의 비-무정형 기본 구조를 갖는 재료 (예를 들어, 금속 합금, 예를 들어, 니켈 합금)로 형성된다.

<112> 소정의 실시 형태에 있어서, 복수의 베퍼층은 원래의 IBAD 표면 상에 에피택셜 성장에 의해 증착될 수 있다. 각각의 베퍼층은 평면내 및 평면외 둘 모두에서 상당한 정렬 (예를 들어, 약 13° 이하)을 가질 수 있다.

<113> 베퍼는 금속 유기물 증착법을 포함하는 용액상 기술, 예를 들어, 문헌[S. S. Shoup et al., J. Am. Cer. Soc., vol. 81, 3019]; 문헌[D. Beach et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 495, 263 (1988)]; 문헌[M. Paranthaman et al., Superconductor Sci. Tech., vol. 12, 319 (1999)]; 문헌[DJ. Lee et al., Japanese J. Appl. Phys., vol. 38, L178 (1999)] 및 문헌[M.W. Rupich et al., I.E.E.E. Trans. on Appl. Supercon., vol. 9, 1527]에 개시되어 있는 것을 이용하여 제조할 수 있다. 소정의 실시 형태에 있어서, 용액 코팅 공정이 집합조직화 기판 상에의 임의의 산화물 층들 중 하나 또는 그 조합의 증착에 이용될 수 있지만, 상기 공정은 집합조직화 금속 기판 상에의 초기 (시드 (seed)) 층의 증착에 특히 적용 가능할 수 있다. 시드층의 역할은 1) 기판에 관하여 산화 환경에서 실시될 때 다음 산화물 층의 증착 (예를 들어, 산화물 표적으로부터의 이트리아-안정화지르코니아의 마그네트론 (magnetron) 스퍼터 증착) 동안 기판을 산화물로부터 보호하는 것; 및 2) 이후의 산화물 층의 성장을 위한 에피택셜 주형을 제공하는 것이다. 이러한 요건의 충족을 위하여, 시드층은 금속 기판의 전표면에 걸쳐 에피택시 방식으로 성장하고 이후의 에피택셜 산화물 층의 증착을 간섭할 수도 있는 모든 오염 물질이 없어야 한다.

<114> 산화물 베퍼층의 형성은 하부 기판 층의 습윤을 촉진하도록 실시될 수 있다. 부가적으로, 특정 실시 형태에 있어서, 금속 산화물 층의 형성은 금속 알콕시드 전구체 (예를 들어, "졸 웰" 전구체)를 사용하여 실시할 수 있다.

<115> 일단 베퍼층을 포함하는 집합조직화 기판이 제조되면, 전구체 용액을 상기한 바와 같이 스테이션 (430)에서 증착시킨다. 상기에 나타낸 바와 같이, 하나 이상의 층을 증착시켜 요망되는 두께 및 전체 조성을 갖는 전구체 층을 형성한다.

<116> 후속 스테이션 (440)에서, 전구체 성분을 분해시킨다. 전구체 성분의 산화물 초전도체로의 전환은 연속 전구체 후막에 대하여 이전에 보고된 바와 같이 실시한다. 적어도 하나의 플루오라이드 함유 염을 포함하는 전구체 성분의 경우, 가열 단계의 제1 단계를 수행하여 금속 유기 분자를 요망되는 초전도체 재료의 하나 이상의 옥시플루오라이드 중간체로 분해시킨다.

<117> 전형적으로, 이 단계에서의 초기 온도는 대략 실온이며, 최종 온도는 약 190°C로부터 약 210°C까지, 바람직하게는 약 200°C까지의 온도까지이다. 바람직하게는, 이 단계는 1분 당 적어도 약 5°C의 온도 램프, 더 바람직하게는 1분 당 적어도 약 10°C의 온도 램프, 가장 바람직하게는 1분 당 적어도 약 15°C의 온도 램프를 이용하여 수행한다. 이 단계 동안, 명목 상의 가스 환경에서의 수증기의 분압은 바람직하게는 약 5 Torr 내지 약 50 Torr, 더 바람직하게는 약 5 Torr 내지 약 30 Torr, 가장 바람직하게는 약 20 Torr 내지 약 30 Torr에서 유지된다. 명목 상의 가스 환경에서의 산소의 분압은 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr, 바람직하게는 약 730 - 740 Torr에서 유지된다.

- <118> 이어서 가열은 1분 당 약 0.05°C 내지 1분 당 약 5°C (예를 들어, 1분 당 약 0.5°C 내지 1분 당 약 1°C)의 온도 램프를 이용하여 약 200°C 내지 약 290°C의 온도로 계속한다. 바람직하게는, 이 가열 동안 가스 환경은 샘플을 초기 온도로부터 약 190°C 내지 약 215°C까지 가열할 때 사용되는 명목 상의 가스 환경과 실질적으로 동일하다.
- <119> 가열을 약 650°C의 온도로, 또는 더 바람직하게는 약 400°C의 온도로 추가로 계속하여 옥시플루오라이드 중간체를 형성한다. 이 단계는 1분 당 적어도 약 2°C, 더 바람직하게는 1분 당 적어도 약 3°C, 가장 바람직하게는 1분 당 적어도 약 5°C의 온도 램프를 이용하여 수행하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 이 가열 단계 동안 가스 환경은 샘플을 초기 온도로부터 약 190°C 내지 약 215°C까지 가열할 때 사용되는 명목 상의 가스 환경과 실질적으로 동일하다.
- <120> 택일적 실시 형태에 있어서, 바륨 플루오라이드는 건조된 용액을, 약 5 Torr 내지 약 50 Torr의 수증기 (예를 들어, 약 5 Torr 내지 약 30 Torr의 수증기, 또는 약 10 Torr 내지 약 25 Torr의 수증기)의 수증기압에서 초기 온도 (예를 들어 실온)로부터 약 190°C 내지 약 215°C (예를 들어 약 210°C)까지 가열함으로써 형성시킨다. 산소의 명목상의 분압은 예를 들어 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr일 수 있다. 이러한 실시 형태에 있어서, 그 후 가열을 약 5 Torr 내지 약 50 Torr의 수증기 (예를 들어, 약 5 Torr 내지 약 30 Torr의 수증기, 또는 약 10 Torr 내지 약 25 Torr의 수증기)의 수증기압에서 약 220°C 내지 약 290°C (예를 들어 약 220°C)의 온도까지 계속한다. 산소의 명목상의 분압은 예를 들어 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr일 수 있다. 이것 후에 약 5 Torr 내지 약 50 Torr의 수증기 (예를 들어 약 5 Torr 내지 약 30 Torr의 수증기, 또는 약 10 Torr 내지 약 25 Torr의 수증기)의 수증기압에서 1분 당 적어도 약 2°C (예를 들어, 1분 당 적어도 약 3°C, 또는 1분 당 적어도 약 5°C)의 속도로 약 400°C로 가열하여 바륨 플루오라이드를 형성한다. 산소의 명목상의 분압은 예를 들어 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr일 수 있다.
- <121> 소정 실시 형태에 있어서, 건조된 용액을 가열하여 바륨 플루오라이드를 형성하는 것은 (예를 들어 적어도 약 100°C, 적어도 약 150°C, 적어도 약 200°C, 최대 약 300°C, 최대 약 250°C, 약 200°C에서) 사전 가열된 로에 코팅된 샘플을 두는 것을 포함한다. 로 내의 가스 환경은 예를 들어 약 760 Torr의 총 가스 압력, 수증기의 소정의 분압 (예를 들어, 적어도 약 10 Torr, 적어도 약 15 Torr, 최대 약 25 Torr, 최대 약 20 Torr, 약 17 Torr)을 가질 수 있으며, 나머지 torr는 산소 분자이다. 코팅된 샘플이 로의 온도에 도달한 후, 로의 온도는 소정의 온도 램프 비율 (예를 들어, 1분 당 적어도 약 0.5°C, 1분 당 적어도 약 0.75°C, 1분 당 최대 약 2°C, 1분 당 최대 약 1.5°C, 1분 당 약 1°C)로 증가시킬 수 있다 (예를 들어, 적어도 약 225°C까지, 적어도 약 240°C까지, 최대 약 275°C까지, 최대 약 260°C, 약 250°C까지). 이 단계는 제1 가열 단계에서 사용되는 동일한 명목상의 가스 환경을 이용하여 수행될 수 있다. 이어서 로의 온도를 소정의 온도 램프 비율 (예를 들어, 1분 당 적어도 약 5°C, 1분 당 적어도 약 8°C, 1분 당 최대 약 20°C, 1분 당 최대 약 12°C, 1분 당 약 10°C)로 추가로 증가시킬 수 있다 (예를 들어, 적어도 약 350°C까지, 적어도 약 375°C까지, 최대 약 450°C까지, 최대 약 425°C, 약 450°C까지). 이 단계는 제1 가열 단계에서 사용되는 동일한 명목상의 가스 환경을 이용하여 수행할 수 있다.
- <122> 금속염 용액의 상기 처리에 의해 구성 금속 산화물 및 금속 플루오라이드가 막 전반에 걸쳐 균질하게 분포된 옥시플루오라이드 중간체 막이 생성될 수 있다. 바람직하게는, 이 전구체는 상대적으로 낮은 결점 밀도를 가지며 중간체 두께를 관통하여 본질적으로 균열이 없다. 바륨 플루오라이드 형성에 대한 용액 화학적 특성이 개시되어 있지만, 다른 방법도 기타 전구체 용액에 사용될 수 있다.
- <123> 이어서 추가의 프로세싱 스테이션 (450)에서 요망되는 초전도체 층을 형성하기 위하여 초전도체 중간체 막을 가열할 수 있다. 전형적으로 이 단계는 1분 당 약 25°C 초과의 온도 램프로, 바람직하게는 1분 당 약 100°C 초과의 온도 비율로, 더 바람직하게는 1분 당 약 200°C 초과의 온도 비율로 대략 실온으로부터 약 700°C 내지 약 825°C의 온도까지, 바람직하게는 약 740°C 내지 800°C의 온도까지, 더 바람직하게는 약 750°C 내지 약 790°C까지의 온도까지 가열함으로써 수행한다. 이 단계는 또한 중간체 옥시플루오라이드 막의 형성에 사용되는 약 400 - 650°C의 최종 온도로부터 출발할 수 있다. 이 단계 동안, 공정 가스를 막 표면 위에 유동시켜 가스 반응물을 막에 공급하고 가스 반응 산물을 막으로부터 제거한다. 이 단계 동안의 명목상의 가스 환경은 총 압력이 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr이며, 약 0.09 Torr 내지 약 50 Torr의 산소 및 약 0.01 Torr 내지 약 150 Torr의 수증기 및 약 0 Torr 내지 약 750 Torr의 불활성 가스 (질소 또는 아르곤)로 이루어진다. 더 바람직하게는 명목상의 가스 환경은 총 압력이 약 0.15 Torr 내지 약 5 Torr이며 약 0.1 Torr 내지 약 1 Torr의 산소 및 약 0.05 Torr 내지 약 4 Torr의 수증기로 이루어진다.

<124> 이어서 막을 약 700°C - 825°C에서, 바람직하게는 약 740°C 내지 800°C의 온도로, 더 바람직하게는 약 750°C 내지 약 790°C의 온도로, 적어도 약 5분 내지 약 120분의 시간 동안, 바람직하게는 적어도 약 15분 내지 약 60분의 시간 동안, 더 바람직하게는 적어도 약 15분 내지 약 30분의 시간 동안 유지한다. 이 단계 동안, 공정 가스를 막 표면 위에 유동시켜 가스 반응물을 막에 공급하고 가스 반응 산물을 막으로부터 제거한다. 이 단계 동안 명목상의 가스 환경은 총 압력이 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr이며, 약 0.09 Torr 내지 약 50 Torr의 산소 및 약 0.01 Torr 내지 약 150 Torr의 수증기 및 약 0 Torr 내지 약 750 Torr의 불활성 가스 (질소 또는 아르곤)로 이루어진다. 더 바람직하게는, 명목상의 가스 환경은 총 압력이 약 0.15 Torr 내지 약 5 Torr이며, 약 0.1 Torr 내지 약 1 Torr의 산소 및 약 0.05 Torr 내지 약 4 Torr의 수증기로 이루어진다.

<125> 이어서 막은 산소 압력이 약 0.05 Torr 내지 약 150 Torr, 바람직하게는 약 0.1 Torr 내지 약 0.5 Torr, 더 바람직하게는 약 0.1 Torr 내지 약 0.2 Torr인 명목상의 가스 환경에서 실온으로 냉각시킨다.

<126> 생성된 초전도체 층은 잘 배열된 것이다 (예를 들어, 평면에서, 또는 평면 바깥의 c-축에서 2축 집합조직화되고 평면에서 2축 집합조직화됨). 실시 형태들에 있어서, 초전도체 재료의 벌크는 2축 집합조직화된다. 초전도체 층은 적어도 약 1 마이크로미터 두께 (예를 들어, 적어도 약 2 마이크로미터 두께, 적어도 약 3 마이크로미터 두께, 적어도 약 4 마이크로미터 두께, 적어도 약 5 마이크로미터 두께)일 수 있다. 산화물 초전도체는 그의 폭을 가로질러 실질적으로 일정한 c-축 배향을 가지며, 초전도체의 c-축 배향은 와이어 또는 테이프의 표면에 대하여 실질적으로 수직이다.

<127> 스테이션 (460)에서의 귀금속 증착, 스테이션 (470)에서의 산소 어닐링, 스테이션 (480)에서의 적층화 및 스테이션 (490)에서의 슬릿팅에 의한 추가의 프로세싱에 의해 이 공정을 완료함으로써 낮은 ac 손실의 코팅된 전도체 와이어의 저렴한 비용의 제작을 허용한다. 본 발명을 하기 실시예에서 보다 상세하게 설명하는데, 실시예는 단지 예시하기 위한 것이며, 이는 다수의 변형 및 변경예가 당업계의 숙련자에게 자명할 것이기 때문이다.

실시 예

실시예 1: Y123 막의 제조

<128> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3인 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 $Y(CF_3CO_2)_3$, 약 1.60 그램의 $Ba(CF_3CO_2)_2$, 및 약 1.28 그램의 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH_3OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산 ($C_2H_6CO_2$)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 mL로 조정하였다.

<129> 전구체 용액은 Ni(5at%)/W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂의 구조를 갖는 1 cm 폭의, 소정 길이 (1.5 cm 내지 2 cm)의 2축 집합조직화 산화물 버퍼 금속 기판 상에 2000 RPM의 속도로 스핀 코팅 (spin coating) 기술로 증착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 증착시켜 약 0.8 μm 두께의 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 막을 생성하였다.

<130> 코팅된 샘플은, 총 가스 압력이 약 760 torr (약 24 torr의 수증기압 및 나머지 torr의 산소)인 유동 가스 환경에서 1분 당 약 15°C의 속도로 실온 내지 약 200°C, 이어서 1분 당 약 0.9°C의 속도로 약 200°C 내지 약 250°C, 이어서 1분 당 약 5°C의 속도로 약 250°C 내지 약 400°C로 2.25" 직경의 관상로에서 가열함으로써 금속 옥시플루오라이드 중간체 막으로 분해시켰다.

<131> 이어서 금속 옥시플루오라이드 막을 열처리하여 산화물 초전도체를 형성하였다. 짧은 길이 (1 - 2 cm)의 중간체 막을 튜브형 로에서 1분 당 약 200°C의 속도로 약 785°C로 가열하고 총 가스 압력이 약 240 mtorr (약 90 mtorr의 수증기압, 및 약 150 mtorr의 산소 가스 압력)인 환경에서 약 30분 동안 유지하였다. 30분간의 유지 후, H₂O 증기를 가스 환경으로부터 제거하고 이어서 막을 약 150 mtorr의 O₂에서 실온으로 냉각시켰다. 생성된 막은 두께가 약 0.8 미크론이었다.

<132> 이어서 이 샘플을 열증발로 2 μm 두께의 Ag 층으로 코팅하고, 100% O₂에서 550°C에서 30분 동안 어닐링하고, 이어서 로를 실온으로 냉각시켰다.

실시예 2: 과량의 Cu를 포함한 Y123 막의 제조

<133> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3.34인 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 $Y(CF_3CO_2)_3$, 약 1.60 그램의 $Ba(CF_3CO_2)_2$ 및 약 1.54 그램의 $Cu(C_2H_5CO_2)_2$ 를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH_3OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산

(C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 ml로 조정하였다.

<136> 이 전구체는 실시예 1에 기술한 바와 같이 코팅, 분해 및 프로세싱하였다. 생성된 막은 두께가 약 0.8 미크론이었다. 이 제법은 다양한 과량의 Cu 농도를 이용하여 반복하였다. 도 5에는 Cu 농도가 증가함에 따라 Ic도 대략 20% 과량의 Cu까지 증가하며, 그 후 Ic는 감소하기 시작한다는 것이 도시되어 있다.

실시예 3: 과량의 Cu 및 부족한 Ba를 포함하는 Y123 막의 제조

<138> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:1.6:3.6인 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.28 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 2.3 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 ml의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 ml의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 ml로 조정하였다.

<139> 이 전구체는 실시예 1에 기술한 바와 같이 코팅, 분해 및 프로세싱하였다. 생성된 막은 두께가 약 0.8 미크론이었다. 최종 막의 임계 전류는 219 A/cm²W인 것으로 밝혀졌다.

실시예 4: 화학량론적 용액총 이전에 Cu 총을 포함하는 Y123 막의 제조

<141> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3인 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.60 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.28 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 ml의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 ml의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 ml로 조정하였다.

<142> Cu 전구체 용액은 약 1.54 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 ml의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 ml의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 ml로 조정하였다.

<143> 이 Cu 전구체 용액은 Ni(5at%)/W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂의 구조를 갖는 1 cm 폭의, 소정 길이 (1.5 cm 내지 2 cm)의 2축 집합조직화 산화물 베퍼 금속 기판 상에 1000 - 3000 RPM의 속도로 스판 코팅 기술로 증착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 증착시켜 충분한 두께의 Cu 막을 얻었다.

<144> 이어서, YBCO 전구체 용액을 Cu 막 상에 2000 RPM의 속도로 스판 코팅 기술로 증착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 증착시켜 약 0.8 μm 두께의 YBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 생성하였다.

<145> 코팅된 샘플은 실시예 1에 기술한 바와 같이 분해 및 프로세싱하였다. 생성된 막은 두께가 약 0.8 미크론이었다. 도 6에는 77 K, 자체 장에서 막의 임계 전류가 스판 속도의 증가에 따라 증가하지만 부가적인 Cu 총이 전혀 존재하지 않을 때에는 감소한다는 것이 도시되어 있다.

실시예 5: 화학량론적 용액을 이용한 이중층 코팅을 포함하는 Y123 막의 제조

<147> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3인 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.60 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.28 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 ml의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 ml의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 ml로 조정하였다.

<148> 이 YBCO 전구체 용액은 Ni(5at%)/W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂의 구조를 갖는 1 cm 폭의, 소정 길이 (1 미터)의 2축 집합조직화 산화물 베퍼 금속 기판 상에 슬롯 다이 코팅 (slot die coating) 기술로 증착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 증착시켜 약 0.8 μm 두께의 YBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 생성하였다. 코팅된 샘플은 실시예 1에 기술되어 있는 온도 프로필 및 분위기로 릴 (reel)에 의해 릴 시스템으로 변질시켰다.

<149> 변질된 테이프를 2개의 0.5 m 조각으로 절단하였다. Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3인 YBCO 전구체 용액의 제2 총을 제1의 0.5 m 분해 테이프 상에 슬롯 다이 코팅 기술로 증착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 증착시켜 0.6 μm 두께의 YBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 생성하였다. 제2 총 분해에서 분해 동안의 P_{H2O}는 7 torr이고 나머지 torr는 산소라는 것을 제외하고는, 코팅된 샘플을 상기와 같이 릴에 의해 릴 시스템으로 변질시키고 프로세싱하였다.

<150> 변질된 테이프를 1 cm x 2 cm 조각으로 절단하고 고정식 로에서 프로세싱하였다. 샘플은 먼저 150 mtorr의 O₂ 및 300 mtorr의 H₂O의 분위기에서 580°C로 가열하였는데, O₂ 유량은 11 cc/분이고 H₂O 유량은 누출 밸브를 통하여

여 조정하여 요망되는 pH₂O를 성취한다. 가열 속도는 약 200°C/분이다. 샘플을 10분 동안 유지하고 이어서 H₂O를 잡갔다. 샘플을 건조한 150 mtorr의 O₂ 분위기에서 실온으로 냉각시켰다.

<151> 이어서 샘플은 건조한 150 mtorr의 O₂에서 약 200°C/분의 가열 속도로 785°C로 가열하였다. 일단 샘플이 785°C의 유지 온도에 도달하면, 200 mtorr의 H₂O 증기를 도입하여 전구체를 YBa₂Cu₃O_x 상으로 전환시켰다. 유지 시간은 약 60분이다. 60분간의 유지 후, H₂O를 잡그고, 샘플을 150 mtorr의 건조 O₂에서 실온으로 냉각시켰다.

<152> 이어서 샘플은 실시예 1에 기술된 바와 같이 Ag 코팅하고 O₂ 어닐링하였다.

<153> 최종 막의 임계 전류는 77 K, 자체 장에서 사탐침법 (four probe method)으로 측정하였다. 측정된 임계 전류는 도 7에 도시되어 있으며 이 도면에서 "기준선"으로 나타내어져 있다.

실시예 6: 제2 층 중 과량의 Cu 용액을 이용한 이중층 코팅을 포함하는 Y123 막의 제조

<155> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3.6인 제2 YBCO 전구체 용액은 약 0.83 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.60 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.54 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 mL로 조정하였다.

<156> 제2 YBCO 전구체 용액은 실시예 5에서 언급된 0.5 mm 길이의 분해된 전구체 테이프의 제2 조각 상에 슬롯 다이 코팅 기술로 중착시켰다. 충분한 양의 전구체 용액을 중착시켜 약 0.6 μm 두께의 YBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 생성하였다. 코팅된 샘플은 실시예 5에 기술되어 있는 바와 같이 분해 및 프로세싱하였다.

<157> 변질된 테이프를 1 cm x 2 cm의 조각으로 절단하고 고정식 로에서 프로세싱하였다. 샘플은 먼저 150 mtorr의 O₂ 및 300 mtorr의 H₂O의 분위기에서 580°C로 가열하였는데, O₂ 유량은 11 cc/분이고 H₂O 유량은 누출 밸브를 통하여 조정하여 요망되는 pH₂O를 성취한다. 가열 속도는 약 200°C/분이다. 샘플을 10분 동안 유지하고 이어서 H₂O를 잡갔다. 샘플을 건조한 150 mtorr의 O₂ 분위기에서 실온으로 냉각시켰다.

<158> 이어서 샘플은 건조한 150 mtorr의 O₂에서 약 200°C/분의 가열 속도로 785°C로 가열하였다. 일단 샘플이 785°C의 유지 온도에 도달하면, 200 mtorr의 H₂O 증기를 도입하여 전구체를 YBa₂Cu₃O_x 상으로 전환시켰다. 유지 시간은 약 60분이다. 60분간의 유지 후, H₂O를 잡그고, 샘플을 150 mtorr의 건조 O₂에서 실온으로 냉각시켰다.

<159> 이어서 샘플은 실시예 1에 기술된 바와 같이 Ag 코팅하고 O₂ 어닐링하였다.

<160> 최종 막의 임계 전류는 77 K, 자체 장에서 사탐침법으로 측정하였다. 측정된 임계 전류는 도 7에 도시되어 있으며 이 도면에서 "Cu+20%"로 나타내어져 있다.

실시예 7: 15 몰%의 과량의 Cu 및 50%의 Dy가 첨가된 Dy-Y123 초전도막의 제조

<162> 전구체 용액은 약 0.83 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 0.336 그램의 Dy(CH₃CO₂)₃, 약 1.60 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.47 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 mL로 조정하였다.

<163> 전구체는 실시예 1에 기술된 바와 같이 코팅, 분해, 프로세싱 및 Ag 코팅하였다. 코팅은 0.8 μm인 이론적인 Y123 두께로 수행한다. 생성된 막은 매끄러운 광택성 표면을 갖는다. 전환 후의 최종 두께는 1.1 μm이다. 최종 막의 x-선 회절 패턴에 의하면 (00l) 집합조직화 Y(Dy)Ba₂Cu₃O_{7-x}가 존재함이 나타났으며 77 K 및 자체 장에서의 I_c 값은 360A/cm⁻² 초과이다.

실시예 8: Cu 중간체 층을 포함하는 이중 코팅 초전도층의 제조

<165> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3.23인 기준선 YBCO 전구체 용액은 약 0.85 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.45 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.35 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 mL로 조정하였다.

<166> 1.2M의 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 용액은 1.24 g의 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 분말을 4.85 mL의 메탄올 및 0.15 mL의 C₂H₆CO₂H에 용해시킴으

로써 제조하였다.

<167> 기준선 전구체 용액은 먼저 슬롯 다이 코팅 기술에 의해 Ni(5at%)W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 구조를 갖는 2축 집합조직화된 산화물 벼퍼 금속 기판 상에 증착시켰다. 이 용액을 벼퍼 처리된 기판 상에 목표로 정한 양으로 코팅하여 0.8 μm 두께의 REBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 형성하였다.

<168> 코팅된 샘플은, 총 가스 압력이 약 760 torr (약 24 torr의 수증기압 및 나머지 torr의 산소)인 유동 가스 환경에서 1분 당 약 15°C의 속도로 실온 내지 약 200°C, 이어서 1분 당 약 0.9°C의 속도로 약 200°C 내지 약 250°C, 이어서 1분 당 약 5°C의 속도로 약 250°C 내지 약 400°C로 2.25" 직경의 관상로에서 가열함으로써 금속 옥시플루오라이드 중간체 막으로 분해시켰다.

<169> 이어서 금속 옥시플루오라이드 막을 0.1 μm의 목표로 정한 두께로 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 용액으로 코팅하였다. 코팅된 막은 가열된 터널을 통하여 95°C에서 건조시켰다. 이어서 건조된 막을 0.6 μm의 표적 최종 두께의 기준선으로 이전에 언급한 바와 같이 제조한 기준선 용액을 이용하여 다시 코팅하였다.

<170> 이전에 언급한 것과 동일한 공정에 의해 코팅된 테이프를 다시 분해시켜 중간체 금속 옥시플루오라이드를 형성하되, 단, 이번에는 H₂O 증기압을 약 6.5 torr로 제어하였다.

<171> 변질된 테이프를 열처리하여 산화물 초전도체를 형성하였다. 이 테이프는 전면 및 후면 둘 모두에서 4 m의 유사하게 코팅된 NiW 리더 (leader) 테이프와 결합시켜 반응 동안의 균일한 제어 환경을 확립하였다. 이어서 테이프를 하기 파라미터를 이용하여 785°C에서 반응시켰다. 테이프를 약 520°C/분의 평균 램프 (ramp) 속도로 최대 785°C까지 램핑시켰다 (ramped). 반응 동안, 반응 동안의 총 압력은 약 1 torr로 제어하였다. H₂O 분압은 약 800 mtorr이고 산소 분압은 약 200 mtorr였다. 반응 시간은 약 1분이었다. 냉각 동안 약 1 torr의 총 압력이 사용되었으며, 산소 분압은 약 200 mtorr이고 N₂ 분압은 약 800 mtorr였다.

<172> 반응한 막은 3μm의 Ag 보호층으로 코팅하고 이어서 760 torr의 산소 환경에서 어닐링하였다. 생성된 막은 Ic가 1 cm의 폭 당 약 350A이거나 Jc가 약 2.5MA/cm² - 77K, 자체 장에서 - 이었다.

실시예 9: 상이한 조성 및 Cu 중간체 층을 갖는 이중 코팅된 초전도층의 제조

<174> Y:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:2:3.23인 기준선 YBCO 전구체 용액은 약 0.85 그램의 Y(CF₃CO₂)₃, 약 1.45 그램의 Ba(CF₃CO₂)₂ 및 약 1.35 그램의 Cu(C₂H₅CO₂)₂를 약 4.85 mL의 메탄올 (CH₃OH) 및 약 0.15 mL의 프로피온산 (C₂H₆CO₂)에 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 메탄올로 약 5 mL로 조정하였다.

<175> 50%의 디스프로이트가 첨가되고 Y:Dy:Ba:Cu의 화학량론적 비가 1:0.5:2:3.23인 기준선 YBCO 전구체 용액은 약 1.70 그램의 Dy(CH₃CO₂)₃, 및 약 20 mL의 기준선용 용액 중 약 1.90 mL의 메탄올 (CH₃OH)을 용해시킴으로써 제조하였다. 이 용액의 최종 부피는 기준선용 용액으로 약 25 mL로 조정하였다.

<176> 1.2M의 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 용액은 1.24g의 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 분말을 4.85 mL의 메탄올 및 0.15 mL의 C₂H₅CO₂H에 용해시킴으로써 제조하였다.

<177> 50%의 Dy가 첨가된 전구체 용액은 슬롯 다이 코팅 기술에 의해 Ni(5at%)W/Y₂O₃/YSZ/CeO₂ 구조를 갖는 2축 집합조직화 산화물 벼퍼 금속 기판 상에 증착시켰다. 이 용액을 목표로 하는 양으로 벼퍼 기판 상에 코팅하여 0.8 μm 두께의 REBa₂Cu₃O_{7-x} 막을 형성하였다.

<178> 코팅된 샘플은, 총 가스 압력이 약 760 torr (약 24 torr의 수증기압 및 나머지 torr의 산소)인 유동 가스 환경에서 1분 당 약 15°C의 속도로 실온 내지 약 200°C, 이어서 1분 당 약 0.9°C의 속도로 약 200°C 내지 약 250°C, 이어서 1분 당 약 5°C의 속도로 약 250°C 내지 약 400°C로 2.25" 직경의 관상로에서 가열함으로써 금속 옥시플루오라이드 중간체 막으로 분해시켰다.

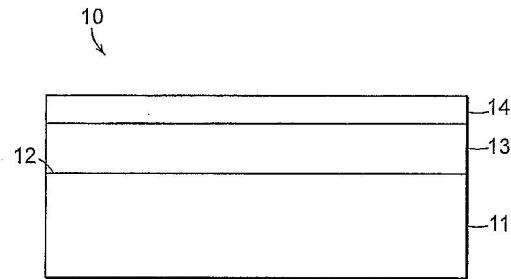
<179> 이어서 금속 옥시플루오라이드 막을 0.1 μm의 목표로 정한 두께로 Cu(C₂H₅CO₂)₂ 용액으로 코팅하였다. 코팅된 막은 가열된 터널을 통하여 95°C에서 건조시켰다. 이어서 건조된 막을 0.6 μm의 표적 최종 두께의 YBa₂CuO_x로 이전에 언급한 바와 같이 제조한 기준선 용액을 이용하여 다시 코팅하였다.

- <180> 이전에 언급한 것과 동일한 공정에 의해 코팅된 테이프를 다시 분해시켜 중간체 금속 옥시플루오라이드를 형성하되, 단, 이번에는 H₂O 증기압을 약 6.5 torr로 제어하였다.
- <181> 변질된 테이프를 열처리하여 산화물 초전도체를 형성하였다. 이 테이프는 전면 및 후면 둘 모두에서 4 μm의 유사하게 코팅된 NiW 리더 (leader) 테이프와 결합시켜 반응 동안의 균일한 제어 환경을 확립하였다. 이어서 테이프를 하기 파라미터를 이용하여 785°C에서 반응시켰다. 테이프를 약 520°C/분의 평균 램프 속도로 최대 785°C까지 램프시켰다. 반응 동안, 반응 동안의 총 압력은 약 1 torr로 제어하였다. H₂O 분압은 약 800 mtorr이고 산소 분압은 약 200 mtorr였다. 반응 시간은 약 11분이었다. 냉각 동안 약 1 torr의 총 압력이 사용되었으며, 산소 분압은 약 200 mtorr이고 N₂ 분압은 약 800 mtorr였다.
- <182> 반응한 막은 3μm의 Ag 보호층으로 코팅하고 이어서 760 torr의 산소 환경에서 어닐링하였다. 생성된 막은 Ic가 1 cm의 폭 당 약 350A이거나 Jc가 약 2.5MA/cm² - 77K, 자체 장에서 - 이었다. 77 K 및 1 테슬라에서 임계 전류 (Ic) 대 자기장 배향 (θ)이 도 8에 도시되어 있다. 77 K 및 1 테슬라에서, HTS 와이어는, 각각 샘플 표면에 대하여 평행하거나 수직인 장에서 전체 Ic가 1 cm 폭 당 78 A 및 113 A이다.
- <183> 인용된 참고 문헌
- <184> 다음의 문헌들은 본원에 참고 인용되어 있다: 1993년 7월 27일자로 허여되고 발명의 명칭이 "Preparation of Highly Textured Oxide Superconducting Films from MOD Precursor Solutions"인 미국 특허 제5,231,074호, 2000년 2월 8일자로 허여되고 발명의 명칭이 "Low Vacuum Process for Producing Superconductor Articles with Epitaxial Layers"인 미국 특허 제6,022,832호, 2000년 2월 22일자로 허여되고 발명의 명칭이 "Low Vacuum Process for Producing Epitaxial Layers"인 미국 특허 제6,027,564호, 2001년 2월 20일자로 허여되고 발명의 명칭이 "Thin Films Having Rock-Salt-Like Structure Deposited on Amorphous Surfaces"인 미국 특허 제6,190,752호, 2000년 10월 5일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Alloy Materials"인 국제특허 공개 제WO 00/58530호, 2000년 10월 5일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Alloy Materials"인 국제특허 공개 제WO/58044호, 1999년 4월 8일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Substrates with Improved Oxidation Resistance"인 국제특허 공개 제WO 99/17307호, 1999년 4월 8일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Substrates for Superconductors"인 국제특허 공개 제WO 99/16941호, 1998년 12월 23일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Controlled Conversion of Metal Oxyfluorides into Superconducting Oxides"인 국제특허 공개 제WO 98/58415호, 2001년 2월 15일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Multi-Layer Articles and Methods of Making Same"인 국제특허 공개 제WO 01/11428호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Multi-Layer Articles And Methods Of Making Same"인 국제특허 공개 제WO 01/08232, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Methods And Compositions For Making A Multi-Layer Article"인 국제특허 공개 제WO 01/08235호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Coated Conductor Thick Film Precursor"인 국제특허 공개 제WO 01/08236호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Coated Conductors With Reduced A.C. Loss"인 국제특허 공개 제WO 01/08169호, 2001년 3월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Surface Control Alloy Substrates And Methods Of Manufacture Therefor"인 국제특허 공개 제WO 01/15245호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Enhanced Purity Oxide Layer Formation"인 국제특허 공개 제WO 01/08170호, 2001년 4월 12일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Control of Oxide Layer Reaction Rates"인 국제특허 공개 제WO 01/26164호, 2001년 4월 12일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Oxide Layer Method"인 국제특허 공개 제WO 01/26165호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Enhanced High Temperature Coated Superconductors"인 국제특허 공개 제WO 01/08233호, 2001년 2월 1일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Methods of Making A Superconductor"인 국제특허 공개 제WO 01/08231호, 2002년 4월 20일자로 공개되고 발명의 명칭이 "Precursor Solutions and Methods of Using Same"인 국제특허 공개 제WO 02/35615호, 2000년 5월 26일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Oxide Bronze Compositions And Textured Articles Manufactured In Accordance Therewith"인 미국 특허 제6,436,317호, 2001년 7월 31일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Multi-Layer Superconductors And Methods Of Making Same"인 미국 가출원 제60/309,116호, 2002년 7월 30일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Superconductor Methods and Reactor"인 미국 특허 출원 제10/208,134호, 2001년 7월 31일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Superconductor Methods and Reactors"인 미국 가출원 제60/308,957호, 1999년 11월 18일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same"인 미국 가출원 제60/166,297호, 2000년 7월 14일자로 출원되고 발명의 명칭이 "Superconductor Articles and Compositions and Methods for Making Same"인 공동 소유된 미국 특허 출원 제09/615,999호(이들

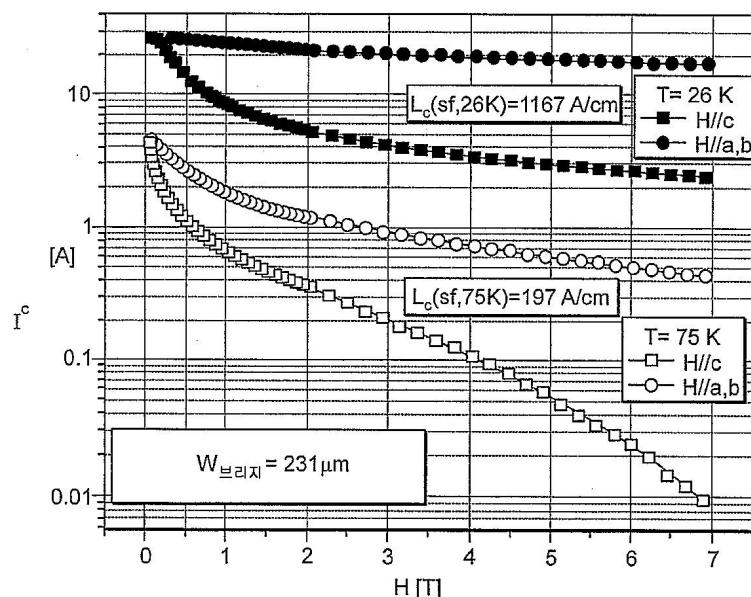
양 출원은 모두 본원에 참고로 인용되어 있음).

도면

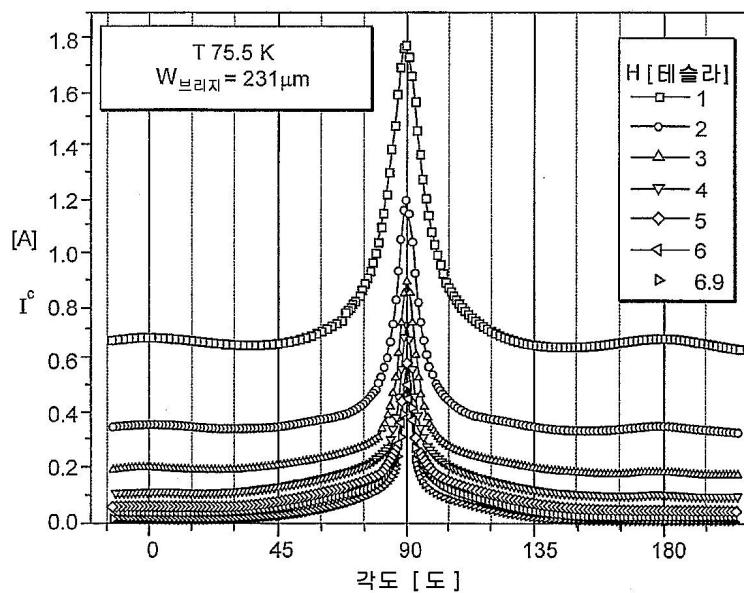
도면1



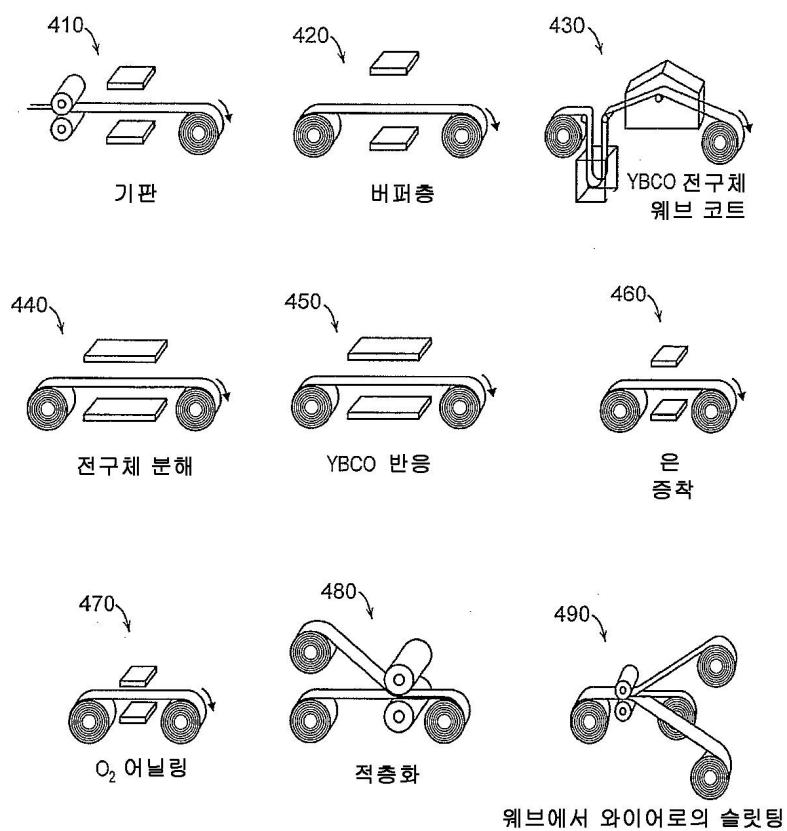
도면2



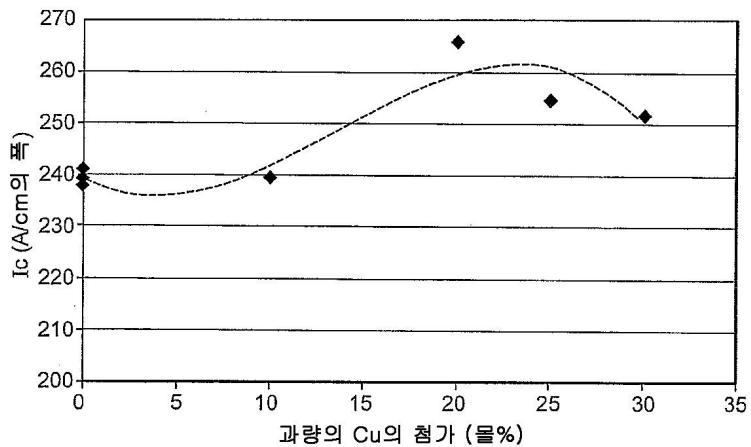
도면3



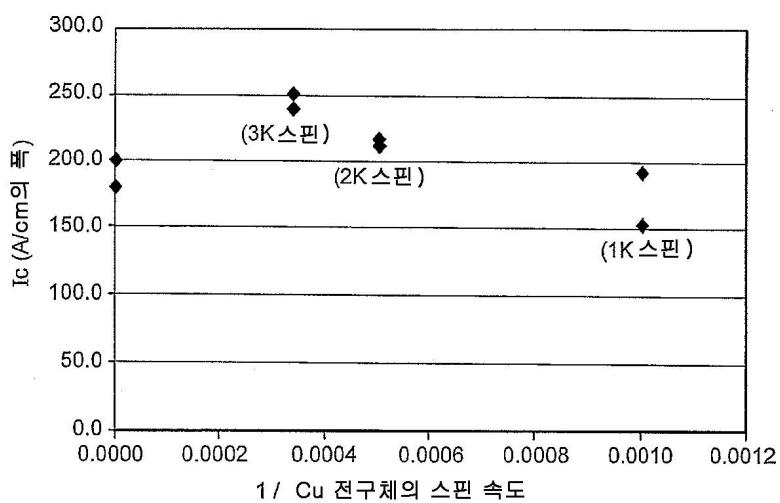
도면4



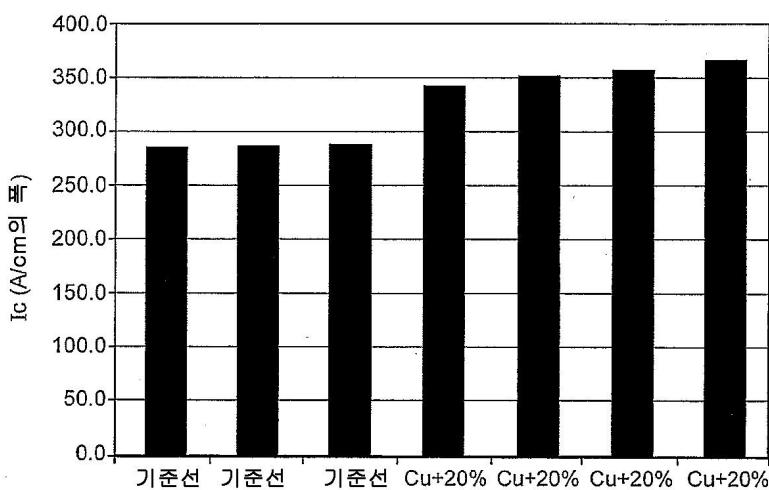
도면5



도면6



도면7



도면8

